

特表平7-500622

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成7年(1995)1月19日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 F 4/656	M F G	9053-4 J	
10/00			
C 0 8 J 5/00	C E S	7310-4 F	
C 0 8 L 23/02	L C D	7107-4 J	
		7199-3 B	D 2 1 H 1/34 D
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 33 頁) 最終頁に続く			

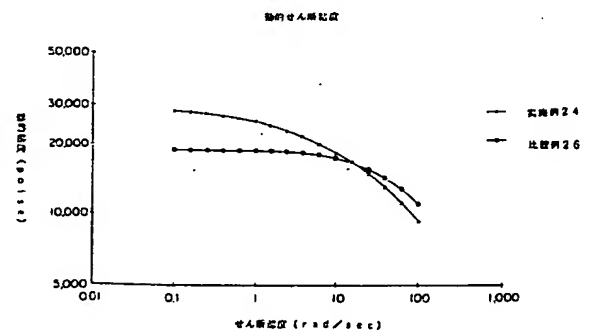
(21) 出願番号 特願平5-507805  
 (86) (22) 出願日 平成4年(1992)10月15日  
 (85) 翻訳文提出日 平成6年(1994)4月15日  
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 2 / 0 8 8 1 2  
 (87) 国際公開番号 W O 9 3 / 0 8 2 2 1  
 (87) 国際公開日 平成5年(1993)4月29日  
 (31) 優先権主張番号 7 7 6, 1 3 0  
 (32) 優先日 1991年10月15日  
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)  
 (31) 優先権主張番号 9 3 9, 2 8 1  
 (32) 優先日 1992年9月2日  
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

(71) 出願人 ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー  
 アメリカ合衆国ミシガン州48640ミドラン  
 ド・アボットロード・ダウセンター2030  
 (72) 発明者 ライ, シー・ヤウ  
 アメリカ合衆国テキサス州77479シュガー  
 ランド・バーミューダドライブ4523  
 (72) 発明者 ウイルソン, ジョン・アール  
 アメリカ合衆国テキサス州77531リツチウ  
 ツド・コリヤー118  
 (72) 発明者 ナイト, ジョージ・ダブリュー  
 アメリカ合衆国テキサス州77566レイクジ  
 ヤクソン・ノースロード1618  
 (74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外3名)  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 弾性で実質的に線状であるオレフィンポリマー

## (57) 【要約】

弾性で実質的に線状であるオレフィンポリマーが開示されており、それは高分岐低密度ポリエチレン (L D P E) に似た加工性を有するが、線状低密度ポリエチレン (L L D P E) に似た強度及び靱性を備えている。該ポリマーは、比較線状オレフィンポリマーのプロセッシング・インデックス (P I) の70%と同等かそれより小さいプロセッシング・インデックス (P I) を有し、そして、表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じ  $I_2$  と  $M_w/M_n$  の従来の線状オレフィンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より少なくとも50%大きい。この新規ポリマーは、また、ポリマーのバックボーンに沿った炭素1000個当り、0.01~3個の長鎖の分岐を有し、そして、比較線状オレフィンポリマーより高い低 $\gamma$ せん断粘度及びより低い高せん断粘度を有する。この新規ポリマーは、またメルトフロー比、 $I_{10}/I_2$  が  $\geq 5.63$  であり、式、 $M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$  で定義される分子量分布、 $M_w/M_n$  を有し、そしてグロス・メルトフラクチャーが起こり始めるとき



の臨界せん断応力が  $4 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$  より大きいことを特徴とする。

1. 実質的に線状であるオレフィンポリマーであって、
  - a) メルトフロー比、 $I_{10}/I_2$  が  $\geq 5.63$  であり、
  - b) 下記式、

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$$

で定義される分子量分布、 $M_w/M_n$  を有し、かつ、

- c) グロス・メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断応力が、 $4 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$  より大きい、

ことを特徴とするオレフィンポリマー。

2. 実質的に線状であるオレフィンポリマーであって、

- a) メルトフロー比、 $I_{10}/I_2$  が  $\geq 5.63$  であり、

- b) 下記式、

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$$

で定義される分子量分布、 $M_w/M_n$  を有し、かつ、

- c) 表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じ  $I_2$  と  $M_w/M_n$  を有する線状オレフィンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きい、

ことを特徴とするオレフィンポリマー。

3. 実質的に線状であるオレフィンポリマーであって、

- a) メルトフロー比、 $I_{10}/I_2$  が  $\geq 5.63$  であり、かつ、

- b) 1.5~2.5の分子量分布、 $M_w/M_n$  を有する、

ことを特徴とするオレフィンポリマー。

4. 実質的に線状であるオレフィンポリマーであって、

- a) メルトフロー比、 $I_{10}/I_2$  が  $\geq 5.63$  であり、

- b) 1.5~2.5の分子量分布、 $M_w/M_n$  を有し、かつ、

- c) 表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じ  $I_2$  と  $M_w/M_n$  の線状オレフィンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きい、

ことを特徴とするオレフィンポリマー。

5. 実質的に線状であるオレフィンポリマーであって、表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じ  $I_2$  と  $M_w/M_n$  の線状オレフィンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きい

ことを特徴とするオレフィンポリマー。

6. 実質的に線状であるオレフィンポリマーであって、

- a) ポリマーのバックボーンに沿った炭素1000個当り、

0.01~3個の長鎖の分枝を有し、かつ、

- b) グロス・メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断応力が、 $4 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$  より大きい、

ことを特徴とするオレフィンポリマー。

7. 実質的に線状であるオレフィンポリマーであって、

- a) ポリマーのバックボーンに沿った炭素1000個当り、

0.01~3個の長鎖の分枝を有し、かつ、

- b) 表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じ  $I_2$  と  $M_w/M_n$  の線状オレフィンポリマーの表面

メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きい、

ことを特徴とするオレフィンポリマー。

8. 実質的に線状であるオレフィンポリマーであって、

- a) ポリマーのバックボーンに沿った炭素1000個当り、

0.01~3個の長鎖の分枝を有し、

- b) メルト・フロー比、 $I_{10}/I_2$  が  $\geq 5.63$  であり、かつ、

- c) 1.5~2.5の分子量分布、 $M_w/M_n$  を有する、

ことを特徴とするオレフィンポリマー。

9. 実質的に線状であるオレフィンポリマーが

- A)  $C_2 \sim C_{10}$  のオレフィンのホモポリマー、又は

- B) エチレンと少なくとも1つの  $C_2 \sim C_{10}$  のアセチレン性不飽和モノマーとのインターポリマー、又は

- C) エチレンと少なくとも1つの  $C_4 \sim C_{10}$  のジオレフィンとのインターポリマー

である請求の範囲範囲第1ないし8項記載の実質的に線状であるオレフィンポリマー。

10. 実質的に線状であるオレフィンポリマーが、

- A) エチレンのホモポリマー、又は

- B) エチレンと少なくとも1つの  $C_3 \sim C_{10}$  の  $\alpha$ -オレフィンとのインターポリマー

である請求の範囲範囲第1ないし8項記載の実質的に線状であるオレフィンポリマー。

11. 実質的に線状であるオレフィンポリマーが、3.5未満の  $M_w/M_n$

M<sub>n</sub>を有する請求の範囲範囲第1ないし7項記載の実質的に線状であるオレフィンポリマー。

12. 実質的に線状であるオレフィンポリマーが、1.5から2.5のM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>を有する請求の範囲範囲第1ないし7項記載の実質的に線状であるオレフィンポリマー。

13. 実質的に線状であるオレフィンポリマーが、ポリマーのバックボーンに沿った炭素1000個当たり、0.01〜3個の長鎖の分枝を有する請求の範囲範囲第1ないし7項記載の実質的に線状であるオレフィンポリマー。

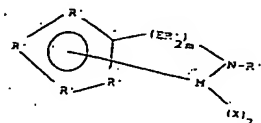
14. 下記の触媒組成物、すなわち、

a) 元素の周期律表の3〜10族又はランタニド系列の金属原子と、拘束を誘起する原子団（置換基）で置換された、非局在化されたπ結合を有する原子団を含む金属配位錯体であって、

その金属配位錯体は、該金属原子の周りに拘束された幾何形状をもっていて、この金属原子の周りの拘束された幾何形状は、該非局在化された置換されたπ結合を有する原子団の中心（centroid）と少なくとも1つの残存置換基の中心との間の金属原子における角度が、かかる拘束を誘起する置換基を持たない同様のπ結合を有する原子団を含有する同様の錯体におけるこのような角度より小さいものであり、

但し、非局在化された置換されたπ結合を有する原子団を1つより多く含むそのような錯体については、かかる錯体の各金属原子当り該原子団の1つのみが環状の非局在化された置換されたπ結合を有する原子団である、

19. a) が下記式、



式中、

Mは、η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル基に結合するチタン、ジルコニウム又はハフニウムであり、

R'はそれぞれ互いに独立して、水素、又は10個までの炭素原子又はケイ素原子を有するシリル基、アルキル基、アリール基及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、

Eはケイ素又は炭素であり、

Xはそれぞれ互いに独立して、ハイドライド、又は20個までの炭素原子を有するアルキル、又はアリールであり、そしてmは1または2である、

に相当するアミシラン化合物またはアミドアルカンジイル化合物である請求の範囲範囲第14項記載の方法。

20. b) が

A) メチルアルミノキサンまたは

B) トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン

である請求の範囲範囲第14項記載の方法。

21. 請求の範囲範囲第14項記載の方法で得られる生成物。

22. オレフィンポリマーが請求の範囲範囲第1項ないし第8項のい

及び

b) 活性化共触媒、

を含有する触媒組成物と、重合条件下にC<sub>2</sub>〜C<sub>20</sub>のα-オレフィンの1種またはそれ以上を連続的に接触させることを特徴とする、

マルチフロー比、I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>が≧5.63であり、かつ

下記式、

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$$

で定義される分子量分布、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>、

を有する実質的に線状であるエチレンポリマーを製造する方法。

15. 該方法が、

A) 気相法、又は

B) 懸濁法、又は

C) 溶液法、又は

D) スラリー法

である請求の範囲範囲第14項記載の方法。

16. 重合条件が、実質的に線状であるオレフィンポリマーを生成するのに十分な反応温度及びオレフィン濃度からなる請求の範囲範囲第15項記載の溶液法。

17. 重合条件が、少なくとも8のI<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>を有する実質的に線状であるオレフィンポリマーを生成するのに十分な反応温度及びオレフィン濃度からなる請求の範囲範囲第16項記載の方法。

18. 重合条件が、少なくとも9のI<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>を有する実質的に線状であるオレフィンポリマーを生成するのに十分な反応温度及びオレフィン濃度からなる請求の範囲範囲第16項記載の方法。

れかの実質的に線状であるオレフィンポリマーであることを特徴とする、オレフィンポリマーと少なくとも1つの別の天然または合成ポリマーとを含んでなる組成物。

23. オレフィンポリマーが、

A) エチレン/α-オレフィンの実質的に線状であるオレフィンポリマー、または

B) 実質的に線状であるエチレン単独重合体

あることを特徴とするオレフィンポリマーと少なくとも1つの別の天然または合成ポリマーとを含んでなる組成物。

24. 合成ポリマーが、従来のチーグラー重合エチレン/α-オレフィンポリマーである請求の範囲範囲第23項記載の組成物。

25. オレフィンポリマーが請求の範囲範囲第1項ないし第8項のいずれかの実質的に線状であるオレフィンポリマーであることを特徴とするオレフィンポリマーを含んでなる加工品。

26. 加工品が

A) フィルム

B) 繊維

C) シート

D) 織布

E) 不織布

F) 成形物

G) ワイヤー及びケーブル・コーティング

である請求の範囲範囲第25項記載の加工品。

27. フィルムが、ブロンフィルムである請求の範囲範囲第25項記

載の加工品。

28. 実質的に線状であるオレフィンポリマーが、 $0.9\text{ g/cm}^3$ ないし $0.92\text{ g/cm}^3$ の密度を有するエチレンと $\alpha$ -オレフィンとのコポリマーである請求の範囲範囲第27項記載のブラウンフィルム。

29. エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が、1.5ないし2.5の分子重量分布、 $M_w/M_n$ を有する請求の範囲範囲第28項記載のブラウンフィルム。

30. 実質的に線状であるエチレンポリマーと不均一チーグラ重合ポリマーが、ほぼ同一のメルトインデックス及びほぼ同一の密度を有している場合であって、同一のヒートシール温度において不均一チーグラ重合ポリマーから製造されたフィルムと同等かそれよりも強いヒートシール強度を有する請求の範囲範囲第29項記載のブラウンフィルム。

(Van Nostrand Reinhold, 1990) 第597頁において、重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )に影響される、溶融粘度のせん断速度依存性を評価するために、ASTM D-1238を異なる荷重で用いる、と開示している。

バーステッド(Berstet)は、「Journal of Applied Polymer Science」、Vol. 19, page. 2167-2177 (1975)のなかで、線状ポリマーの系について、分子量分布と定常状態のせん断溶融粘度との関係を理論化した。彼は、またより広いMWDのものは、より高いせん断速度又はより高いせん断応力依存性を有することを示した。

ラママーシー(Ramamurthy)は、「Journal of Rheology」、30(2)、337-357ページ(1986)において、またモイニハン(Moynihan)、ベイアード(Baird)及びラマナサン(Ramanathan)は、「Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics」、36、255-263 (1990)において両者とも、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の場合、シャークスキン(すなわちメルトフラクチャー)は、見掛けせん断応力が $1\sim 1.4 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ のときに起こり始め、これはフローカーブのスロープの変化と一致することが観測された、と記載している。ラママーシーは、また高圧低密度ポリエチレン(HP-LDPE)については、表面メルトフラクチャー又はグロス・メルトフラクチャーは、見掛けせん断応力が約 $0.13 \text{ MPa}$  ( $1.3 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ )の時に起こり始めると記載している。カリカ(Kalika)及びディーン(Denn)は、「Journ

弾性で実質的に線状であるオレフィンポリマー

#### 発明の分野

本発明は、高せん断応力の条件下でもメルトフラクチャーが起こりにくい等の改良された加工性を有する、弾性で実質的に線状であるオレフィンポリマーに関する。本発明のかような実質的に線状であるエチレンポリマーは、ほぼ同じ分子量分布とメルトインデックスの線状ポリエチレンのそれと比較して、表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度がかなり高く、そしてプロセッシング・インデックス(processing index)が実質的に低い。

#### 発明の範囲

分子量分布(MWD)又は多分散性(polydispersity)は、ポリマーにおいては良く知られた変数である。重量平均分子量( $M_w$ )対数平均分子量( $M_n$ )の比(すなわち、 $M_w/M_n$ )で表わされることがある分子量分布は、直接、例えばゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー法によって直接求めることができ、又は、さらに一般的にはASTMD-1238に記載されたようにして $I_{10}/I_2$ を測定することによって求めることができる。線状ポリオレフィン、特に線状ポリエチレンについては、 $M_w/M_n$ が増加すると、それにつれて $I_{10}/I_2$ も増加することが良く知られている。ジョン・ディーリー(John Dealy)は、「Melt Rheology and Its Role in Plastic Processing」

al of Rheology」、31、815-834ページ(1987)において、LLDPEについての表面の欠陥又はシャークスキン現象を確認したが、彼等の研究の結果は、臨界せん断応力が $2.3 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ としており、ラママーシー及びモイニハン(Moynihan et al.)によって見出されたものよりかなり高い。1990年4月5日に公開された国際特許出願(公表番号WO90/03414)には、狭い分子量分布及び狭い短鎖の分岐分布(SCBD)を有する線状エチレン・インターポリマー混合物が開示されている。このインターポリマー混合物の溶融加工性は、異なる狭い分子量と異なるSCBDを有する、異なる分子量のインターポリマーを混合することによって制御できる。

エクソン・ケミカル・カンパニーは、「Preprints of Polyolefins VII International Conference」、p. 45-66、(24-27/2/1991)において、彼等のEXXPOL(商標)技術によって製造される狭い分子量分布(NMWD)の樹脂が同じメルトインデックスにおいて、従来のチーグラ樹脂より高い溶融粘度及び低い溶融強度を有していることを開示している。最近の公開文献において、エクソン・ケミカル・カンパニーは、また、シングルサイト触媒を用いて製造されたNMWDポリマーは、メルトフラクチャーの可能性が高まることを教示している(モニカ・ヘンデワーク(Monica Hendewerk)及びローレンス・スペナデル(Lawrence Spenadel)による、「New Specialty Linear Polymers (SLP) For Power Cables」、1991年9月にテキサス州ダ

ラスで開示されたIEEE会議での報告)。同様に、Dirk G. F. Van der Sanden and Richard W. Hallettによる「A New Family of Linear Ethylene Polymers Provides Enhanced Sealing Performance」、(1992年2月のTappi Journal)において、エクソン・ケミカル・カンパニーは、また、ポリマーの分子量分布はそのポリマーのメルトインデックス比(すなわち、 $I_{10}/I_2$ )によって表わされること、及びシングルサイト触媒を用いて製造された新規な狭い分子量分布ポリマーは、「官能性の分岐や長鎖の分岐を有しない線状バックボーン樹脂」であることを教示している。

従来既知の狭い分子量分布の線状ポリマーは、低いせん断感応性(shear sensitivity)、すなわち低い $I_{10}/I_2$ 値を欠点として有しており、これによってかようなポリマーの押出特性が制限される。さらに、そのようなポリマーは低い溶融弾性を有し、その結果フィルム形成法やブロー成形法(例えば、ブローンフィルム法においてバブルを持続するか又はブロー成形法で中だるみを生じる)等、溶融加工において種々の問題をもたらす。最後に、このような樹脂は、また比較的低い押出速度でメルトフラクチャーの表面性状が起り、このため加工が許容しがたいものとなる。

#### 発明の要約

実質的に線状のオレフィンポリマーとしての特徴を有するオレフィンポリマーがここに発見された。この実質的に線状のオレフィンポリマーは、複数の性質の意外な組合せを含む、意外な性質を有し、この新規な

表面メルトフラクチャーが起り始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きい、ことを特徴とするものである。

他の態様においては、この実質的に線状であるオレフィンポリマーは、

- a) メルトフロー比、 $I_{10}/I_2$ が $\geq 5.63$ であり、かつ、
- b) 分子量分布、 $M_w/M_n$ が1.5~2.5である、

ことを特徴とする。

さらに、他の態様においては、この実質的に線状であるオレフィンポリマーは、

- a) メルトフロー比、 $I_{10}/I_2$ が $\geq 5.63$ であり、
- b) 分子量分布、 $M_w/M_n$ が1.5~2.5であり、
- c) 表面メルトフラクチャーが起り始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じ $I_2$ と $M_w/M_n$ の線状オレフィンポリマーの表面メルトフラクチャーが起り始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きい、

ことを特徴とするものである。

この実質的に線状であるオレフィンポリマーはまたほぼ同じ $I_2$ と $M_w/M_n$ の線状オレフィンポリマーの表面メルトフラクチャーが起り始める時の臨界せん断速度より少なくとも50%大きい、表面メルトフラクチャーが起り始める時の臨界せん断速度を有することを特徴とするものである。

さらに他の態様においては、この実質的に線状であるオレフィンポリマーは、下記性状

- a) ポリマーのバックボーンに沿った炭素1000個当たり、

ポリマーの改良された加工性をもたらす。この実質的に線状であるオレフィンポリマーは、高分岐低密度ポリエチレン(LLDPE)に似た加工性能を有するが、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)の強度と靱性を備えている。しかしながら、この新規な実質的に線状であるオレフィンポリマーは、従来のチーグラ-重合不均一ポリマー(例えばLLDPE)とは明らかに異なり、かつまた従来のフリーラジカル/高圧重合LLDPEとも異なる。驚くべきことに、この新規な実質的に線状であるオレフィンポリマーは、均一な分岐分布を有する均質なオレフィンポリマーとも異なる。

この実質的に線状であるオレフィンポリマーは、

- a) メルトフロー比、 $I_{10}/I_2$ が $\geq 5.63$ であり、
- b) 下記式、

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$$

で定義される分子量分布、 $M_w/M_n$ を有し、かつ、

- c) グロス・メルトフラクチャーが起り始める時の臨界せん断応力が、 $4 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ より大きい、

ことを特徴としている。

この実質的に線状であるオレフィンポリマーは、また

- a) メルトフロー比、 $I_{10}/I_2$ が $\geq 5.63$ であり、
- b) 下記式、

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63$$

で定義される分子量分布、 $M_w/M_n$ を有し、かつ、

- c) 表面メルトフラクチャーが起り始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じ $I_2$ と $M_w/M_n$ を有する線状オレフィンポリマーの

0.01~3個の長鎖の分岐を有し、かつ、

- b) グロス・メルトフラクチャーが起り始める時の臨界せん断応力が、 $4 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ より大きい、

ことを特徴とするものである。

この実質的に線状であるオレフィンポリマーは、下記性状、

- a) ポリマーのバックボーンに沿った炭素1000個当たり、0.01~3個の長鎖の分岐を有し、かつ、
- b) 表面メルトフラクチャーが起り始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じ $I_2$ と $M_w/M_n$ の線状オレフィンポリマーの表面メルトフラクチャーが起り始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きい、

ことを特徴とする。

また、さらに他の態様においては、この実質的に線状であるオレフィンポリマーは、下記性状

- a) ポリマーのバックボーンに沿った炭素1000個当たり、0.01~3個の長鎖の分岐を有し、
- b) メルト・フロー比、 $I_{10}/I_2$ が $\geq 5.63$ であり、かつ、
- c) 分子量分布、 $M_w/M_n$ が1.5~2.5である、

ことを特徴とする。

この弾性で実質的に線状であるオレフィンポリマーは、また、ほぼ同じ $I_2$ と $M_w/M_n$ の線状オレフィンポリマーと比較して、そのプロセス・インデックス(PI)の約70%より小さいか又はその約70%と同等のPIを有する。

この実質的に線状であるオレフィンポリマー及び少なくとも一種の他

の天然又は合成ポリマーから成る組成物もまた本発明の範囲内である。

エチレン単独重合体又はエチレンと少なくとも一種の $C_3 \sim C_{10}$ の $\alpha$ -オレフィンとのインターポリマーから成る弾性で実質的に線状であるオレフィンポリマーは特に好ましいものである。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のポリマーを製造する好ましい重合方法の概略図である。

第2図は、本発明の2つの実施例といくつかの比較例における、 $I_{10}/I_1$ と $M_w/M_n$ との関係を示すデータをプロットしたものである。

第3図は、ここに記載された本発明のある実施例とある比較例における、せん断応力対せん断速度をプロットしたものである。

第4図は、ここに記載された本発明のある実施例とある比較例における、せん断応力対せん断速度をプロットしたものである。

第5図は、ここに記載された本発明のいくつかの実施例といくつかの比較例から製造されたフィルムのヒートシール強度対ヒートシール温度をプロットしたものである。

第6図は、本発明の実質的に線状であるオレフィンポリマーと、シングルサイト触媒技術を使用して製造された線状ポリマーを比較して、その動的せん断粘度を図に示したものである。

第7図は、本発明のエチレン/プロペンの実質的に線状であるコポリマーのための重合反応器中のエチレン濃度との相関において $I_{10}/I_1$ 比を図に示したものである。

#### 発明の詳細な説明

「線状オレフィンポリマー」という用語は、そのオレフィンポリマー

が長鎖の分枝 (long chain branching) を有していないことを意味する。すなわち、線状オレフィンポリマーは、長鎖の分枝を持たず、例えば、チーグラー重合法 (例えば、米国特許第4,076,698 (アンダーセン) によって製造される、しばしば不均一ポリマー (heterogeneous polymers) と呼ばれる、従来の線状低密度ポリエチレンポリマー又は線状高密度ポリエチレンポリマーである。「線状オレフィンポリマー」という用語は、多くの長鎖の分枝を有するとして当業者に知られている、高圧分岐ポリエチレン、エチレン/ビニルアセテート共重合体又はエチレン/ビニルアルコール共重合体を示すものではない。「線状オレフィンポリマー」という用語は、しばしば均一ポリマー (homogeneous polymers) と呼ばれることもある、均一な分岐分布重合法を用いて製造されるポリマーをも示す。そのような均一分岐したポリマー又は均一ポリマーは、米国特許第3,645,992号 (エルストン (Elston)) の記載により製造されたもの、及び比較的高いオレフィン濃度を有するバッチ反応器中でいわゆるシングルサイト触媒を用いて製造されたもの (米国特許第5,026,798号 (Canich) 又は米国特許第5,055,438号 (Canich) に記載)、又は同様に比較的高いオレフィン濃度を有するバッチ反応器中で拘束された幾何形状を有する触媒 (constrained geometry catalysts) を用いて製造されたもの (米国特許第5,064,802号 (Steven) 又は欧州特許公開公報第0416815A2号 (Steven) に記載) である。この均一分岐/均一ポリマーは、モノマーが所定のインターポリマー中に偏りなく分散し、また実質的に全てのイン

ターポリマー分子がそのインターポリマー中に同じエチレン/モノマー比を有する。しかし、これらのポリマーもまた例えばエクソン・ケミカル社がその1992年2月の「Tappi Journal Paper」で教示しているように、長鎖の分枝を有していないポリマーである。

「実質的に線状である」ポリマーという用語は、ポリマーのバックボーンが、炭素1000個当たり0.01~3個の長鎖の分枝、より好ましくは0.01~1個の長鎖の分枝、特に好ましくは0.05~1個の長鎖の分枝によって置換されていることを意味する。従来の均一ポリマーと同様に、本発明の実質的に線状であるエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体は単一の融点を有する。これは、2つ又はそれ以上の融点 (それは示差走査熱量計 (DSC) を用いて決定される) を有する従来のチーグラー重合不均一線状エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体と異なる。

ここで長鎖の分枝は、少なくとも約6個の炭素を有する長さの分子鎖として特定される。それより長い分子鎖は、 $^{13}C$ 核磁気共鳴分光法を用いて区別することができない。長鎖の分枝は、そのポリマー・バックボーンの長さとはほぼ同じ長さとなり得る。

長鎖の分枝は、 $^{13}C$ 核磁気共鳴分光法を用いて決定され、ランドル (Randall) の方法 (「Rev. Macromol. Chem. Phys.」, C29 (2&3), p. 285-297; この記載は参照としてこの明細書に包含される) を用いて定量される。

「メルトテンション」は、メルトインデックスとともに、特別に設計されたプーリー・トランスデューサー (pulley transducer) によって測定される。メルトテンションは、押出物又はフィラメントが、30rpmの標準速度でプーリーを越える際に及ぼす両重

である。このメルトテンションの測定は、東洋精機によって製造される「メルトテンション・テスター」と同様であり、ジョン・ディリー (John Dealy) によって「Rheometers for Molten Plastics」, Van Nostrand Reinhold Co. (1982) 発行, p. 250-251に記載されている。これらの新規ポリマーのメルトテンションは、また驚くべきほど良好で、特に非常に狭い分子量分布を有する実質的に線状のオレフィンポリマー (すなわち $M_w/M_n$ が1.5~2.5) の場合、例えば約2g又はそれ以上と高い。

SCBDI (Short Chain Branch Distribution Index) 又はCDBI (Composition Distribution Branch Index) は、メディアン総モル・モノマー量の50%以内のモノマー量を有するポリマー分子の重量百分率として定義される。ポリマーのCDBIは、従来技術において知られた方法で得られるデータから容易に計算される。そのような方法としては、例えば、ワイルドら (Wild et al) の「Journal of Polymer Scienc. Poly. Phys. Ed.」, Vol. 20, p. 441 (1982) 又は米国特許第4,798,081号に記載された昇温溶出分離法 (temperature rising elution fractionation; 以下、「TREF」と略す) がある。本発明の実質的に線状であるオレフィンポリマーのSCBDI又はCDBIは、好ましくは約30%より大きく、特に好ましくは約50%より大きい。

本明細書においてクレームしているポリマーのユニークな特徴は $I_{10}$ 。

$I_2$ 値が多分散性指標（すなわち、 $M_w/M_n$ ）に基本的に依存していないという、極めて予想外の流れ特性（flow property）である。これはまた多分散性指標（polydispersity index）が増加するにつれて、 $I_2/I_1$ 値もまた増加するというレオロジー特性を有する。従来のチーグラ-重合不均一ポリエチレン樹脂と相反するものであり、従来のシングルサイト触媒によって重合された均一ポリエチレン樹脂とも相反するものである。

本発明におけるエチレン又はエチレン/ $\alpha$ -オレフィンの実質的に線状であるオレフィンポリマーの密度は、ASTM D-792に基づいて測定され、通常は $0.85 \sim 0.97 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.85 \sim 0.955 \text{ g/cm}^3$ 、そして特に好ましくは $0.85 \sim 0.92 \text{ g/cm}^3$ である。

本発明におけるエチレン又はエチレン/ $\alpha$ -オレフィンの実質的に線状であるオレフィンポリマーの分子量は、便宜的に、ASTM D-1238（190℃/2.16 kgの条件（以前から「条件E」として、また $I_2$ として知られている）に基づいてメルトインデックス測定によって示される。メルトインデックスは、そのポリマーの分子量に逆比例する。したがって、分子量が大きくなれば、メルトインデックスは小さくなるが、その関係は直線的ではない。本明細書で用いられるエチレンまたはエチレン/ $\alpha$ -オレフィンの実質的に線状であるオレフィンポリマーのメルトインデックスは、一般に $0.01 \sim 1000 \text{ g/10min}$ 、好ましくは $0.01 \sim 100 \text{ g/10min}$ 、そして特に好ましくは $0.01 \sim 10 \text{ g/10min}$ である。

この実質的に線状であるオレフィンポリマーの分子量を特徴づけるの

の溶剤に0.3重量%のサンプルを含む溶液が射出のために調製される。その流量は $1.0 \text{ ml/min}$ で、注入量は $200 \mu\text{l}$ である。

分子量の同定は、標準の狭い分子量分布のポリスチレン（ポリマーラボラトリー製）とその溶出量を参照して判断される。対応するポリエチレン分子量は、ポリエチレンとポリスチレンのために適当はMark-Houwink係数を用い、次の式から導くことによって決定できる（ウィリアムス（Williams）及びワード（Word）によって、「Journal of Polymer Science, Polymer Letters」、Vol. 6, (621) 1968に記載）。

$$M_{\text{polyethylene}} = a \cdot (M_{\text{polystyrene}})^b$$

この式中、 $a$ は $0.4316$ であり、 $b$ は $1.0$ である。重量平均分子量、 $M_w$ は次の式に基づいて通常の方法で計算される。

$$M_w = \sum W_i \cdot M_i$$

式中、 $W_i$ 及び $M_i$ は、それぞれGPCカラムから溶出する $i$ 番目の部分の重量及び分子量である。

本発明の実質的に線状であるオレフィンポリマーの分子量分布（ $M_w/M_n$ ）は通常より5小さく、好ましくは $1.5 \sim 2.5$ 、特に好ましくは $1.7 \sim 2.3$ である。

#### ブロッシング・インデックスの同定

レオロジカル・ブロッシング・インデックス（PI）は、ガス・イクストルージョン・レオメーター（GER）で測定される。GERは、エム・シダ（M. Shida）、アール・エヌ・シュロフ（R. N. Shroff）及びエル・ヴィー・カンチオ（L. V. Cancio）

に有用な他の測定法は、便宜上、ASTM D-1238（190℃/10 Kgの条件（以前から「条件N」として、また $I_2$ として知られている）に基づくメルトインデックス測定である。これらの2つのメルトインデックス項目の比率が、メルトフロー比であり、 $I_2/I_1$ として表わされる。本発明の実質的に線状であるエチレン/ $\alpha$ -オレフィンポリマーの場合は、 $I_2/I_1$ 値は長鎖の分岐の程度を示す。すなわち、 $I_2/I_1$ 値が高ければ高いほど、そのポリマー中により多くの長鎖の分岐があることを示す。一般的に、本発明の実質的に線状であるエチレン/ $\alpha$ -オレフィンポリマーの $I_2/I_1$ 値は、少なくとも約5.63、好ましくは少なくとも約7、特に好ましくは少なくとも約8又はそれ以上である。

添加剤、例えば酸化防止剤（例えば、障害フェノール類（例えば、チバ・ガイギー社製のIRGANOX 1010）、亜硝酸塩（例えば、チバ・ガイギー社製のIRGAFOS 168）、クリング剤（例えば、PIB）、粘着防止剤、顔料等が、それらが出願人によって発見された改良された性状を阻害しない範囲でこのポリエチレン組成物に配合することができる。

#### 分子量分布の同定

全てのインターポリマー生成物のサンプル、及び細々のインターポリマーのサンプルは、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）で分析される。分析は、140℃の系温度で運転される、3つの混合多孔・カラム（ポリマー・アボラトリー10<sup>3</sup>、10<sup>4</sup>、10<sup>5</sup>及び10<sup>6</sup>）を備えたウォーターズの150℃高温クロマトグラフィー・ユニットで行なわれる。溶剤は1,2,4-トリクロロベンゼンであり、そ

による、「Polym. Eng. Sci.」Vol. 17, no. 11, p. 770（1977）及びジョン・ディーリー（John Dealy）による「Rheometers for Molten Plastics」、Van Nostrand Reinhold Co. 発行（1982）、p. 97-99に記載されている。ブロッシング・インデックスは、190℃の温度において、2500 psiの定常圧力下で、0.0296インチ（752  $\mu\text{m}$ ）の直径、20:1のL/D及び180度の入口角を有するダイを用いて測定される。GERブロッシング・インデックスは、次の式からミリpoise単位を用いて計算される。

$$PI = 2.15 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2 / (\text{せん断速度} \times 1000)$$

式中、 $2.15 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ は、2500 psiの時のせん断応力であり、せん断速度は次の式で表わされる壁におけるせん断速度である。

$$32Q' / (60 \text{ sec/min}) \times (0.745) \times (\text{直径} \times 2.54 \text{ cm/in})^3$$

式中、 $Q'$ は押出速度（ $\text{g/min}$ ）；

$0.745$ はポリエチレンの熔融密度（ $\text{g/cm}^3$ ）；そして

直径はキャピラリーのオリフィスの直径（インチ）である。

PIは、見掛けのせん断応力が、 $2.15 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ の時に測定される材料の見掛けの粘度である。

ここに開示されている実質的に線状であるオレフィンポリマーの場合、PIは、ほぼ同じ $I_2$ と $M_w/M_n$ を有する比較線状オレフィンポリマーと比較してその70%より小さいかそれと同等である。

見掛けのせん断応力対見掛けのせん断速度のプロットは、メルトフラクチャー現象を特定するために用いられる。ラママーシー (Ramamurthy) は、「Journal of Rheology」、30 (2)、337-357、1986において、ある臨界フローレートより上では、観測される押出物の不規則性を、大きく分類して2つの主要なタイプ、すなわち表面メルトフラクチャーとグロス・メルトフラクチャーとに分類している。

表面メルトフラクチャーは、明らかに定常流の条件下で起こるものであって、また詳しくは、正光沢の損失から「シャークスキン」のよりひどい状態まで変化する。本明細書において、表面メルトフラクチャーの起こり始めは、押出物の表面粗さが倍率40倍の顕微鏡で確認できる押出物の光沢の損失の始期として特定される。

この実質的に線状であるオレフィンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度は、ほぼ同じ $1_2$ と $M_w/M_n$ を有する線状オレフィンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きい。好ましくは、本発明の実質的に線状であるオレフィンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断応力は、 $2.8 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ より大きい。

グロス・メルトフラクチャーは、非定常流の条件で起こり、詳しくは規則的な歪 (例えば、粗い部分と滑らかな部分が交互に現われる、ヘリカル状等) から不規則な歪まで変化する。商業的な許容性を考慮すると (例えば、ブローンフィルム製品で)、表面欠陥は、たとえあるとしても、最小限とすべきである。ここでは、表面メルトフラクチャーが起こ

り始めるとき (OSMF) の臨界せん断速度及びグロス・メルトフラクチャーが起こり始めるとき (OGMF) の臨界せん断応力は、GERによって押出される押出物の表面粗さの変化と形状の変化に基づく。本発明の実質的に線状であるオレフィンポリマーの場合は、グロス・メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断応力は、好ましくは $4 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ より大きい。

#### 拘束された幾何形状を有する触媒 (拘束幾何触媒)

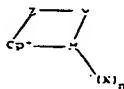
ここで用いられる適当な拘束された幾何形状を有する触媒 (constrained geometry catalysts) は、好ましくは、1990年7月3日に出願された米国特許出願第545,403号、1991年9月12日に出願された米国特許出願第758,654号、1991年9月12日に出願された米国特許出願第758,660号及び1991年6月24日に出願された米国特許出願第720,041号に記載された拘束幾何触媒を含む。米国特許第5,026,798号に教示されたモノシクロペンタジエニル遷移金属オレフィン重合触媒もまた、重合条件が本明細書に記載されたものと実質的に一致する限り、本発明のポリマーを調製するのに適当である。

上記触媒は、元素の周期律表の第3〜10族又はランタニド系列の金属原子と拘束を誘起する原子団 (constrain-inducing moiety) で置換された非局在化された (delocalized)  $\pi$  結合を有する原子団 ( $\pi$ -bonded moiety) とを含む金属配位錯体を含有するものとしてさらに説明される。そして、その金属配位錯体は、該金属原子の周りに拘束された幾何形状をもって、この金属原子の回りの拘束された幾何形状は、該非局在化された

置換された  $\pi$  結合を有する原子団の中心 (centroid) と少なくとも1つの残存置換基の中心との間の金属における角度が、かかる拘束を誘起する置換基を持たない、同様の  $\pi$  結合を有する原子団を含有する同様の錯体におけるこのような角度より小さいものであり、

但し、非局在化された置換された  $\pi$  結合を有する原子団を1つより多く含むそのような錯体については、かかる錯体の各金属原子当り該原子団の1つのみが環状の非局在化された置換された  $\pi$  結合を有する原子団である。この触媒は、さらに活性化共触媒を含有する。

好ましい触媒錯体は、下記式



式中、Mは、元素の周期律表の第3〜10族又はランタニド系列の金属であり；

Cp\*は、Mに  $\eta^5$  結合様式で結合しているシクロペンタジエニル基又は置換シクロペンタジエニル基であり；

Zは、ホウ素又は元素の周期律表の第14族の元素、そして場合に応じて、硫黄又は酸素を含有してなる原子団であり、その原子団は20個までの非水素原子を有し、場合に応じて、Cp\*及びZは一緒になって融合環系 (fused ring system) を形成し；

Xは、それぞれ独立してアニオン性配位子又は30個までの非水素原子を有する中性ルイス塩基配位子であり；

nは、0、1、2、3又は4であり、Mの原子価より2少なく；そし

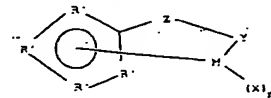
て

Yは、Zと結合するアニオン性、又は非アニオン性配位子であり、そして

Mは、窒素、リン、酸素又は硫黄を含んでなりそして20個までの水素でない原子を有し、必要によりYとZとともに融合環系 (fused ring system) を形成する；

の触媒錯体に相当する。

より好ましい触媒錯体は、下記式、



式中、

R' は、それぞれ独立して水素、アルキル、アリール、シリル、ジャーミル、シアノ、ハロ及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、20個までの水素でない原子を有し、

Xは、それぞれ独立してハイドライド、ハロゲン、アルキル、アリール、シリル、ジャーミル、アリールオキシ、アルコキシ、アミド、シロキシ、中性ルイス塩基配位子及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、20個までの水素でない原子を有し、

Yは、-O-、-S-、-NR\*-、-PR\*-又はOR\*、SR\*、NR\*、PR\*又はPR\*からなる群から選択される中性の2電子供与配位子であり、

Mは、前記定義のとおりであり、そして

Zは、 $\text{SiR}^*_2$ 、 $\text{CR}^*_2$ 、 $\text{SiR}^*_2\text{SiR}^*_2$ 、 $\text{CR}^*_2\text{CR}^*_2$ 、 $\text{CR}^*=\text{CR}^*$ 、 $\text{CR}^*_2\text{SiR}^*_2$ 、 $\text{GeR}^*_2$ 、 $\text{BR}^*$ 、 $\text{BR}^*_2$ であり、ここで、

$\text{R}^*$ は、それぞれ独立して水素、アルキル、アリール、シリル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、20個までの水素でない原子を有し、或いはY、Z、又はY及びZ両方の $\text{R}^*$ 基の2つ又はそれ以上が縮合環系を形成し、そしてnは1又は2である、に対応する触媒錯体である。

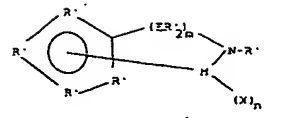
式1及び下記式は、触媒が環式構造であることを示すが、Yが中性の2電子供与配位子である場合、MとYとの間の結合はより正確には配位-共有結合であると言及されることに注意すべきである。また錯体は、2量体または2量体以上のオリゴマーとして存在することができることに注意すべきである。

さらに好ましくは、 $\text{R}^*$ 、Z、又は $\text{R}^*$ の少なくとも1つは、電子供与原子団である。そこでより好ましくは、Yは、式-N( $\text{R}^-$ )-又は-P( $\text{R}^-$ )-に対応する窒素又はリンを含有する基であり、式中 $\text{R}^-$ は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ アルキル又はアリール即ちアミド又はホスフィド基である。

特に好ましい錯体化合物は、次式に相当するアミドシラン-又はアミドアルカンジール-化合物である。

フェニル等であり；そしてXがクロロ、ブロモ、ヨード、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル（異性体を含む）、ノルボルニル、ベンジル、フェニル等である化合物が挙げられる。具体的な化合物として（1-ブチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）-1,2-エタンジールジルコニウムジクロライド、（1-ブチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）-1,2-エタンジールチタンジクロライド、（メチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）-1,2-エタンジールジルコニウムジクロライド、（メチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）-1,2-エタンジールチタンジクロライド、（エチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）メチレンチタンジクロライド、（1-ブチルアミド）ジベンジル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランジルコニウムジベンジル、（ベンジルアミド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタンジクロライド、（フェニルホスフィド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランジルコニウムジベンジル、（1-ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル）シランチタンジメチル等が挙げられる。

該錯体は、溶媒中で金属（M）の誘導体とシクロペンタジエニル化合物の第1族金属誘導体又はグリニヤール誘導体と接触させ、そして塩類生成物を分離することにより製造することができる。金属錯体を製造するための使用に適する溶媒は、脂肪族又は芳香族の液体、例えばシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ベンゼン、トルエン、キシレン、



式中、

Mは、シクロペンタジエニル基に $\eta^5$ 結合様式で結合しているチタン、ジルコニウム又はハフニウムであり；

$\text{R}^*$ は、それぞれ独立して水素、10個までの炭素原子又はケイ素原子を有するシリル、アルキル、アリール及びそれらの組合せからなる群から選ばれ；

Eは、ケイ素又は炭素であり；

Xは、それぞれ独立してハイドライド、ハロゲン、10個までの炭素を有する、あるきる、アリール、アリールオキシ又はアルコキシであり；

mは、1又は2であり；そして

nは、1又は2である。

上記の非常に好ましい金属配位化合物の例として、アミド基の $\text{R}^-$ がメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル（異性体を含む）、ノルボルニル、ベンジル、フェニル等であり；シクロペンタジエニル基がシクロペンタジエニル、インデニル、テトラヒドロインデニル、フルオレニル、オクタヒドロフルオレニル等であり；上記のシクロペンタジエニル基の $\text{R}^-$ がそれぞれ水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル（異性体を含む）、ノルボルニル、ベンジル、

エチルベンゼン等、又はそれらの混合物である。

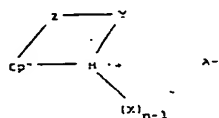
好ましい具体例においては、金属化合物が $\text{MX}_m$ 、即ち対応する化合物、 $\text{MX}_m$ よりもMが低い酸化状態でありそして所望の最終の錯体中ではMの酸化状態である。そして金属の酸化状態を上げるために非干渉性（noninterfering）酸化剤を用いることができる。酸化は、錯体自体の製造に使用する溶媒と、反応条件を使用して、反応物を接触させることにより、達成することができる。「非干渉性酸化剤」とは、所望の錯体の生成又はその後の重合プロセスを妨害することなしに金属の酸化状態を上げるのに十分な酸化能力を有する化合物を意味する。特に適した非干渉性酸化剤は、 $\text{AgCl}$ 又は有機ハロゲン化合物例えば塩化メチレンである。上記技術は、1990年7月3日に出願された米国特許出願第545,403号及び1991年5月20日に出願された米国特許出願第702,475号に開示されており、これらの特許出願の教示は、参照として本明細書に包含される。

これらの錯体は、さらに、同時に係属する米国特許出願第778,433号（発明の名称「金属配位錯体の製造（I）」、ピーター・ニキアス（Peter Nickias）及びデビッド・ウィルソン（David Wilson）によって、1991年10月15日出願）、同時に係属する米国特許出願第778,432号（発明の名称「金属配位錯体の製造（II）」、ピーター・ニキアス（Peter Nickias）及びデビッド・ウィルソン（David Wilson）によって、1991年10月15日出願）、及びそれから発行される特許の教示に従って調整できる。

ここで用いられる適当な共触媒としては、高重合度のもしくは低重合

度のアルミノキサン、中でも、メチルアルミノキサン、ならびに不活性、コンパチブル、非配位性のイオン形成性化合物が挙げられる。いわゆる変性メチルアルミノキサン(MMAO)も、また、共触媒として使うのに適している。そのような変性メチルアルミノキサンを調製する方法は、米国特許第5,041,584号に開示されている。アルミノキサンは、また米国特許第5,542,199号;第4,544,762号;第5,012,749号及び第5,041,585号に開示されているようにして調製することができる。より好適な共触媒は不活性で、非配位性のホウ素化合物である。

本明細書に記載されているポリマーの重合に使用することができるイオン性活性触媒は下記式



式中、

Mは、元素の周期表の第3～10族又はランタニド系列の金属であり;

Cp\*は、Mに $\eta^5$ 結合様式で結合しているシクロペンタジエニル基又は置換シクロペンタジエニル基であり;

Zは、ホウ素又は元素の周期表の第14族の元素、そして必要により20個の硫黄又は酸素を含んでなる原子団であり、該原子団は20個までの非水素原子を有し、必要によりCp\*及びZは一緒になって複合環

ウム、バナジウム、ハフニウム、クロム、ランタン等の誘導体である。好ましい成分は、チタン又はジルコニウムの化合物である。好適なモノシクロペンタジエニル金属化合物の例は、ヒドロカルビル置換モノシクロペンタジエニル金属化合物、例えば(1-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジメチル、(1-ブチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジメチル、(メチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルジルコニウムジベンジル、(メチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジメチル、(エチルアミド)(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)メチレンチタンジメチル、(1-ブチルアミド)ジベンジル(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジベンジル、(ベンジルアミド)ジメチル(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シランチタンジフェニル、(フェニルホスフィド)ジメチル(テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペンタジエニル)シランジルコニウムジベンジル等が挙げられる。

このような成分は、対応する金属塩化物と置換シクロペンタジエニル基、例えばシクロペンタジエニル-アルカンジイル、シクロペンタジエニル-シランアミド、又はシクロペンタジエニルホスフィド化合物のジリチウム塩とを結合させることにより容易に製造することができる。反応は不活性液体例えばテトラヒドロフラン、 $C_6H_6$ 、アルカン、トルエン等の中で通常の合成方法を使用して行う。加えて、該第一成分は、溶媒中でのシクロペンタジエニル化合物の第II族誘導体を反応させ、塩

系(fused ring system)を形成し;

Xは、それぞれ独立して30個までの非水素原子を有するアニオン性配位子又は中性のルイス塩基配位子であり;

nは、0、1、2、3又は4であり、Mの原子価より2少なく;そして

Aは非配位性コンパチブルアニオンである、

の触媒に対応する。

本発明のポリマーを製造するために使用しうるイオン性触媒を調製する方法は、

- 第2成分(次に示す)のカチオンと結合する少なくとも1種の置換基を有する、元素の周期表の第3～10族又はランタニド系列の金属のモノ(シクロペンタジエニル)誘導体であり、始めにその原子価より1つ少ない配位数を有するカチオンを形成することができる少なくとも1つの第1成分;及び
- ブレンステッド酸及び非配位、コンパチブルアニオンの塩である少なくとも1つの第2成分;

結合する工程を含む。

さらに詳しくは、ブレンステッド酸塩の非配位性、コンパチブルアニオンは、電荷を有する金属又はメタロイドのコアを含む単一の配位錯体を含んでなることができ、そのアニオンは高価であるとともに非求核性である。ここで用いている、「メタロイド」は、金属に似た特徴を示すホウ素、リン等の非金属を包含する。

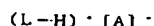
カチオン錯体の製造に使用しうる、例示的にこれに限定しない、モノシクロペンタジエニル金属成分(第一成分)の例は、チタン、ジルコニ

副生成物を分離することにより製造することができる。シクロペンタジエニル化合物のマグネシウム誘導体好ましい。反応は不活性溶媒例えばシクロヘキサン、ペンタン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ベンゼン、トルエン又はそれらの混合物中で行うことができる。得られたハロゲン化シクロペンタジエニル金属錯体は、様々な方法を用いてアルキル化することができる。一般的に金属シクロペンタジエニルアルキル又はアリール錯体は、ハロゲン化シクロペンタジエニル金属錯体を第I族又は第II族の金属のアルキル又はアリール誘導体でアルキル化することにより製造することができる。好ましいアルキル化剤は、通常の合成方法を使用したアルキルリチウム及びグリニャール誘導体である。該反応は、不活性溶媒例えばシクロヘキサン、ペンタン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ベンゼン、トルエン等又はそれらの混合物中で行うことができる。好ましい溶媒はトルエンとテトラヒドロフランの混合物である。

本発明において有用なイオン性触媒の製造において第2成分として有用な化合物は、プロトン供与性のブレンステッド酸のカチオン及びコンパチブルな非配位性アニオンを含む。好ましいアニオンは電荷を有する金属又はメタロイドのコアを含んでなる単一の配位錯体を含有するアニオンであり、このアニオンは比較的大きく(高価であり)、活性触媒種(第3～10族又はランタニド系列のカチオン)を安定化しうる。これは2つの成分を混合する時に生成され、そしてそのアニオンはオレフィン性、ジオレフィン性又はアセチレン性の不飽和基又は他の中性のルイス塩基、例えばエーテル、ニトリル等によって置換されるほど十分に可動性である。好適な金属としては、アルミニウム、金、白金等が挙げら

れるが、これに限定されるものではない。好適なメタロイドとしてホウ素、リン、ケイ素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。単一の金属又はメタロイド原子を含む配位錯体を含んでなるアニオンを含有する化合物はもちろんであり、そして多くの、特にアニオン部分に単一のホウ素原子を含むそのような化合物は商業的に入手しうる。この観点から、単一のホウ化原子を含む配位錯体を含んでなるアニオンを含有する塩が好ましい。

本発明の触媒の製造に有用な第2成分は、非常に好ましくは下記一般式



式中、

Lは中性のルイス塩基であり、

(L-H)<sup>+</sup>はブレンステッド酸であり、そして

[A]<sup>-</sup>はコンパチブル、非配位性アニオンであり、

より好ましくは[A]<sup>-</sup>は、下記式



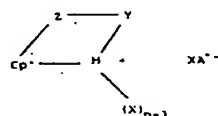
ここで、

M<sup>+</sup>は元素の周期表の第5～15族又はランタニド系列の金属 またはメタロイドであり、そして、

Qは、互いに独立してハイドライド、ジアルキルアミド、ハロゲン化物、アルコキシド、アリアルコキシド、ヒドロカルビル、及び炭素数20までの置換ヒドロカルビル基であり、但し、Qは1つ以上のハロゲン化物ではなくしてqはM<sup>+</sup>の原子価より1大きい、

一ペンタメチルアニリニウムテトラフェニルボレート等；ジアルキルアンモニウム塩、例えばジ（n-プロピル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラフェニルボレート等；及びトリアリールホスホニウム塩、例えばトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムテトラフェニルボレート等も好ましい。

好ましいイオン性触媒は、次の式に相当する限定電荷分離構造（limiting charge separated structure）を有するものである。



式中、Mは、元素の周期表の第3～10族又はランタニド系列の金属であり；

Cp\*は、Mにη<sup>5</sup>結合様式で結合しているシクロペンタジエニル基又は置換シクロペンタジエニル基であり；

Zは、ホウ素又は元素の周期表の第14族の元素、そして場合に応じて、硫黄又は酸素を含んでなる原子団であり、その原子団は20個までの非水素原子を有し、場合に応じて、Cp\*及びZは一緒になって結合環系(fused ring system)を形成し；

に対応するものである、

によって表すことができる。

本発明の触媒の製造に特に有用なホウ素を含有する第2成分は、下記一般式、



式中、

Lは中性のルイス塩基であり、

(L-H)<sup>+</sup>はブレンステッド酸であり、

Bは原子価3の状態のホウ素であり、そして、

Qは前記定義のとおりである、

によって表すことができる。

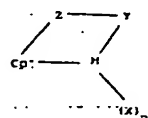
本発明の改良触媒の製造において第2成分として使用することができるホウ素化合物の例としては、これらに限定されないが、トリアルキル置換アンモニウム塩、例えばトリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリプロピルアンモニウムテトラフェニルボレート、トリス（n-ブチル）アンモニウムテトラフェニルボレート、トリメチルアンモニウムテトラキス（p-トリル）ボレート、トリブチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス（2,4-ジメチルフェニル）ボレート、トリブチルアンモニウムテトラキス（3,5-ジメチルフェニル）ボレート、トリエチルアンモニウムテトラキス（3,5-ジトリフルオロメチルフェニル）ボレート等が挙げられる。又、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、例えばN,N-ジメチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-ジエチルアニリニウムテトラフェニルボレート、N,N-2,4,6

Xは、それぞれ独立して30個までの非水素原子を有するアニオン性配位子又は中性ルイス塩基配位子であり；

nは、0、1、2、3又は4であり、Mの原子価より2少なく；そして

XA\*<sup>-</sup>は、<sup>-</sup>XB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>である。

このクラスのカチオン性錯体は、下記式



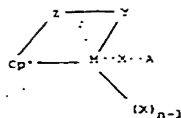
式中、

Cp\*, M及びnは、前記定義のとおりである、

に対応する金属化合物をトリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン共触媒とXが引き抜かれそして<sup>-</sup>XB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>なるアニオンが生成する条件下で接触させることにより容易に製造することができる。

前記イオン性触媒において、好ましくはXはC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>ヒドロカルビル、最も好ましくはメチルである。

前記式は限定電荷分離構造として言及されたものである。しかし、特に固体の形態では、触媒は、十分には電荷が分離されていない可能性があると考えられる。すなわちX基は、金属原子Mと部分的共有結合を保持している可能性がある。かくして該触媒は、一方で下記式



を有するものとして表すこともまた可能である。

該触媒は、好ましくは、第4族又はランタニド系列の金属の誘導体とトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランとを不活性希釈剤例えば有機液体中で接触させることにより製造することができる。トリス（ペンタフルオロフェニル）ボランは、公知の方法で容易に製造することができる一般に入手可能なルイス酸である。マークス他による、J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 3623~3625において、該化合物を、ジルコノセン（zirconocenes）からアルキルを引き抜くために使用することが開示されている。

本明細書中の元素の周期律表にたいする言及のすべては、1989年にCRCプレス社から出版された元素の周期律表に基づいてなされている。また、元素の族についての言及のすべては、族の分類のためのIUPAC規則を使用した上記元素の周期律表に規定されている族に基づいてなされている。

本発明で使用する拘束された幾何形状を有する触媒において、金属原子は、活性金属部位（active metal site）がより大きく露出させられていると考えられる。なぜなら、1つのシクロペンタジエニル上の1つ又はそれ以上の置換基又は置換された金属は、両方とも近接する原子団と共有結合しており、該原子団は $\eta^5$ または他の $\pi$

最も好ましくは $105^\circ$ よりも小さく、特に好ましくは $100^\circ$ よりも小さい拘束された幾何形状を有している。

本発明の触媒組成物に有用な他の化合物、特に他の第4族またはランタニド金属を含有する化合物は、当業者には、当然明らかであろう。

## 重 合

本発明の実質的に線状であるポリマーの改良された熔融弾性及び加工性は、その製造方法に由来すると考えられる。このポリマーは、少なくとも1個の反応器を用いた連続（バッチ法と異なって）制御重合法によって製造することができるが、また多段反応器（例えば、米国特許第3,914,342号に記載された多段反応器配置）を用い、所望の性状を有するインターポリマーを製造するに十分な重合温度及び重合圧力下で製造することができる。

エチレン及びエチレン/ $\alpha$ -オレフィンコポリマーを重合する際に、バッチ反応器法では、反応温度及び反応圧力によって変化するエチレン溶解度にもよるが、典型的には、反応器内容物の重量に対して、約6.7~約12.5%のエチレン濃度で運転され、反応器内容物の重量に対して、通常約5%より少ないポリマー濃度を有する。

本発明の方法の一態様によれば、ポリマーはバッチ法と相反する連続法において製造される。好ましくは、連続法の重合温度は、約 $20^\circ\text{C}$ ~約 $250^\circ\text{C}$ で、拘束された幾何形状を有する触媒の技術を利用する。高い $I_{10}/I_1$ 比（例えば7以上、好ましくは8以上、特に9以上）を有する分子量分布が狭いポリマー（ $M_w/M_n$ が約1.5~約2.5）が望まれる場合は、反応器中のエチレン濃度は、反応器の内容物の重量に對

結合相互作用によってシクロペンタジエニル基と金合状態を保っているからである。

金属原子とシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基の構成原子との間のそれぞれの結合は等価である必要はないと考えられている。すなわち金属は、シクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基に対称的にまたは非対称的に $\pi$ 結合することができる。

活性金属の活性部位の幾何形状はさらに以下のように定義される。シクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基の中心（centroid）はシクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基を形成する原子中心のX、YまたはZ座標のそれぞれの平均として定義することができる。金属の中心において形成される、シクロペンタジエニルまたは置換シクロペンタジエニル基の中心と金属結体のそれぞれの他の配位子との間の角度 $\theta$ は単結晶X線回折の標準的な方法により容易に計算することができる。これらの角度はそれぞれ、拘束された幾何形状を有する金属結体の分子構造に依存して増減する。1つまたはそれ以上の上記角度 $\theta$ が、拘束を引き起こす置換基が水素に置き換わっただけしか違わない同様の比較結体における角度よりも小さい結体は、本発明の目的のための拘束された幾何形状を有している。好ましくは、1つまたはそれ以上の上記角度 $\theta$ が、比較結体と比較して少なくとも5%、より好ましくは7.5%小さい。非常に好ましくはすべての結合角度 $\theta$ の平均値も比較結体のそれより小さい。

好ましくは本発明の第4族またはランタニド金属のモノシクロペンタジエニル金属配位結体は、Cp\*基の中心と置換基Yとの間の最小の角度 $\theta$ が $115^\circ$ よりも小さく、さらに好ましくは $110^\circ$ よりも小さく、

して、好ましくは8%以下、特に好ましくは6%以下、最も好ましくは4%以下である。好ましくは、重合は、溶液重合法によって行われる。一般的には、ここに記載された新規ポリマーを製造するために、 $M_w/M_n$ を比較的低めに保持しつつ $I_{10}/I_1$ を制御することは、反応器温度及び/又はエチレン濃度に依存する。低く設定されたエチレン濃度及びより高い温度は、一般的により高い $I_{10}/I_1$ をもたらす。一般的に、反応器中のエチレン濃度が減少するにつれて、ポリマー濃度は増加する。請求の範囲に記載されている、新規な実質的に線状であるエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体及び実質的に線状であるエチレン単体重合体の場合、連続溶液重合法におけるポリマー濃度は、好ましくは反応器の内容物に対して、約5重量%より大きく、特に好ましくは約6重量%より大きい。

エチレン以外のオレフィンを主たるモノマーとして用いる場合は、重合又は共重合されるオレフィンに応じて、重合温度、圧力及びオレフィン濃度に関して適切な調整がなされる。しかし、一般的に、オレフィン濃度はバッチ反応器で通常使われる濃度より低く、またポリマー濃度は、バッチ反応器で通常使われる濃度より高い。

本発明の実質的に線状であるポリマーは、エチレン、プロピレン、4-メチル-1-ペンテン等の $C_3 \sim C_{10}$ の $\alpha$ -オレフィンのホモポリマー；またはエチレンと少なくとも1種の $C_3 \sim C_{10}$ の $\alpha$ -オレフィン及び/又は $C_3 \sim C_{10}$ のアセチレン性不飽和モノマー及び/又は $C_4 \sim C_{10}$ のジオレフィンのインターポリマーであり得る。本発明の実質的に線状であるポリマーはエチレンと少なくとも1つの上記 $C_3 \sim C_{10}$ の $\alpha$ -オレフィン、ジオレフィン及び/又は $C_3 \sim C_{10}$ のアセチレン性不飽和モノ

ノマーと他の不飽和モノマーとの組み合わせとのインターポリマーであってもよい。

本発明によって有用に重合されるモノマーとしては、例えば、エチレン性不飽和モノマー、アセチレン性化合物、共役又は非共役ジエン類、ポリエン類、一酸化炭素等が挙げられる。好ましいモノマーは、 $C_3 \sim C_{10}$ の $\alpha$ -オレフィン、特にエチレン、1-プロペン、イソブチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン及び1-オクテンを含む。他の好ましいモノマーは、スチレン、ハロゲン又はアルキル置換スチレン類、テトラフルオロエチレン、ビニルベンゾシクロブタン、1,4-ヘキサジエン及びナフテン類（例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン及びシクロオクテン）を含む。

本発明によって有用に重合される他の不飽和モノマーとしては、例えば、エチレン性不飽和モノマー、共役又は非共役ジエン類、ポリエン類等を含む。好ましいモノマーは、 $C_3 \sim C_{10}$ の $\alpha$ -オレフィン、特にエチレン、プロペン、イソブチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン及び1-オクテンが挙げられる。他の好ましいモノマーは、スチレン、ハロゲン又はアルキル置換スチレン類、テトラフルオロエチレン、ビニルベンゾシクロブタン、1,4-ヘキサジエン及びナフテン類（例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン及びシクロオクテン）を含む。

本発明のポリマーを製造する重合条件は、本発明の適用がこれに限定されることはないが、通常、溶液重合法において用いられる条件と同じである。スラリー重合法及び気相重合法もまた、適当な触媒と重合条件が用いられるならば、利用可能と考えられる。

新規オレフィンポリマーを繊維表面の少なくとも1部分を形成する少なくとも1つの成分として使用することを含む）、スパンボンディッド・ファイバー又はメルトブローンファイバー（例えば米国特許第4,340,563号；第4,663,220号；第4,668,566号；又は第4,322,027号に記載の系）及びゲル紡糸ファイバー（gel spun fiber）（米国特許第4,413,110号に記載の系を使用）；織布及び不織布の両方（例えば、米国特許第3,485,706号に記載されたスパンレースド・ファブリック）又はそのような繊維から得られる構造（例えば、これらの繊維とPET又は綿等の他の繊維の混合物も含む）；及び成形物（例えば、射出成形法、ブロー成形法又は回転成形法を用いて製造されるもの）を含む。ここに記載されている新規ポリマーは、ワイヤー及びケーブル・コーティング加工、特に低温における熱可塑性オレフィン（例えば、ポリプロピレン）の耐衝撃性の改良や、真空形成用シートの押出し加工に有用である。

有用な組成物は、また、本発明の実質的に線状であるオレフィンポリマー及び少なくとも一種の他の天然又は合成ポリマーを含有するようにして好ましく調製することができる。好ましい他のポリマーは、熱可塑性プラスチック、例えばスチレン-ブタジエン-ブロックコポリマー、ポリスチレン（高耐衝撃ポリスチレンを含む）、エチレン/ビニルアルコールコポリマー、エチレン/アクリル酸コポリマー、その他のオレフィンコポリマー（特にポリエチレン共重合体）及びホモポリマー（例えば、汎用の不均一触媒を用いて得られるもの）を含む。具体例としては、米国特許第4,076,698号の方法によって製造されるポリマー、他の線状ポリマー、本発明の他の実質的に線状であるポリマー、及びこれら

多段反応器重合法もまた本発明において使用でき、それは例えば米国特許第3,914,342号に開示されている。多段反応器は、少なくとも1つの反応器内で少なくとも1つの拘束された幾何形状を有する触媒を用いて、逐次配置でも、また並列配置でも運転することができる。

一般に、本発明による連続重合法は、チーグラー・ナッタ又はカミンスキー・シン型重合反応において従来技術において良く知られた条件下で達成される。すなわち、重合温度は0-250℃であり、重合圧力は常圧から1000大気圧（100MPa）である。必要ならば、懸濁法、溶液法、スラリー法、気相法又はその他の方法の条件を使用することもできる。担体を用いることもできるが、好ましくは触媒は均一（例えば可溶性）な状態で用いられる。勿論、触媒とそれの共触媒成分が重合プロセスに直接添加され、適当な溶剤又は希釈剤（濃縮モノマーも含む）がその重合プロセスで用いられた場合に、活性触媒系、特に非イオン性触媒が反応器中で（in situ）形成されることは、好ましいことである。しかしながら、活性触媒を、適当な溶剤中で別の工程でそれを重合混合物に添加する前に形成する方が好ましい。

本発明のポリマーを製造する重合条件は、本発明の適用がこれに限定されることはないが、通常、溶液重合法において用いられる条件と同じである。スラリー重合法及び気相重合法もまた、適当な触媒と重合条件が用いられるならば、利用可能と考えられる。

新規オレフィンポリマーから造られる2次加工製品は、従来のポリオレフィン加工技術の全てを利用して製造することができる。有用な物は、フィルム（例えば、キャストフィルム、ブローンフィルム、押出し被覆フィルム）；繊維（例えばステープルファイバー類（ここに開示される

の混合物が含まれる。本発明の他の実質的に線状であるポリマー及び汎用HDPE及び/又はLLDPEは熱可塑性組成物中の使用において好ましい。

実質的に線状であるオレフィンポリマーを含有する組成物は、いかなる都合のよい方法によって調製される。例えば、細々の成分を乾燥混合し、次いで、最終物（例えばフィルム）を得るために用いられる押出機において直接あるいは別の押出機で予備熔融混合することによって、熔融混合して調製される。ポリエチレン組成物は、多段反応器重合法によっても調製することができる。例えば、1つの反応器では拘束された幾何形状を有する触媒を用いてポリエチレンを重合し、他の反応器では不均一触媒を用いてポリエチレンを重合することができ、これらは逐次型運転であってもよいし、並列型運転であってもよい。

本発明のオレフィンポリマーを含有する組成物は、ポリオレフィン加工の従来技術の当業者によく知られた従来のポリオレフィン加工技術を用いて造られる前述したもののような加工品に形成することができる。

ここに記載される実施例において、特に断わらない限り、全ての工程は、不活性雰囲気又は真空もしくはアルゴン雰囲気下において実施された。溶剤は、しばしば選択的に決定され、例えば、殆どの場合ペンタンか30-60石油エーテルのいずれかを用いることができる。アミン、シラン、リチウム試薬、及びグリニヤール試薬はアルドリッチ・ケミカル・カンパニーから購入した。テトラメチルシクロペンタジエン（ $C_5Me_4H_2$ ）及びリチウムテトラメチルシクロペンタジエニド（ $Li(C_5Me_4H)$ ）を調製する公知の方法としては、シー・エム・フェンドリックら（C. M. Fendrick et al.）による「Organ

ometa l l i c s」3, 819 (1984)に記載されているものがある。リチウム置換シクロペンタジエン化合物は、典型的には、対応するシクロペンタジエンとn-ブチルリチウム等のリチウム試薬から調製される。チタニウムトリクロライド ( $\text{TiCl}_3$ ) はアルドリッチ・ケミカル・カンパニーから購入した。チタニウムトリクロライドのテトラヒドロフラン付加物 ( $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{THF})_2$ ) は、エル・イー・マンツァー (E. L. Manzer) の「Inorg. Syn.」21, 135 (1982)に記載された方法に従って、終夜 $\text{TiCl}_3$ をTHF中で還流し、冷却し、白い固体生成物を分離することによって調製された。

#### 実施例1~4

実施例1の金属錯体溶液は以下の方法で製造された。

##### 第1段階: $\text{Li}(\text{C}_3\text{Me}_5\text{H})$ の製造

乾燥ボックス中で、3リットルの3首フラスコに18.34gの $\text{C}_3\text{Me}_5\text{H}_2$ 、800mlのペンタン及び500mlのエーテルを注入した。フラスコの上部には還流コンデンサー、機械的攪拌装置及び63mlの2.5Mのn-BuLiのヘキサン溶液の入った定常添加漏斗が備えられた。該BuLiを数時間にわたって滴下添加した。非常に濃い沈殿が生成した。攪拌を継続するために、反応中に約1000mlのペンタンを追加して添加した。ペンタンの添加終了後、該混合物を終夜にわたって攪拌した。翌日該材料を濾過し、そして該固体をペンタンで完全に洗浄しそして次に減圧下で乾燥させた。14.89gの $\text{Li}(\text{C}_3\text{Me}_5\text{H})$ が得られた(78%)。

##### 第2段階: $\text{C}_3\text{Me}_5\text{HSiMe}_2\text{Cl}$ の製造

トルエン:THF混合物(4:1(容積比))を加え、その後3.50gの $\text{Me}_2\text{HC}_3\text{SiMe}_2\text{NHt-Bu}$ を加えた。該溶液を加熱還流した。2日間還流した後、該溶液を冷却し揮発性の材料を減圧下で除去した。白色の固体残渣をペンタン中でスラリーにし、そして濾過し、白色の粉末が残った。それをペンタンで洗浄し、減圧下で乾燥させた。白色の粉末は $[\text{MgCl}]_2[\text{Me}_2\text{C}_3\text{SiMe}_2\text{NHt-Bu}] \cdot (\text{THF})_2$ と同定された(収量:6.7g)。

##### 第5段階: $[\text{C}_3\text{Me}_5(\text{SiMe}_2\text{NHt-Bu})]\text{TiCl}_3$ の製造

乾燥ボックス中で、0.50gの $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{THF})_2$ を10mlのTHF中で懸濁させた。0.69gの固体の $[\text{MgCl}]_2[\text{Me}_2\text{C}_3\text{SiMe}_2\text{NHt-Bu}] \cdot (\text{THF})_2$ を加えた。その結果色がうす青色から深い紫に変化した。15分後0.35gのAgClを該溶液に加えた。直ちに色が明るくなり、うすい黄緑色に変化した。1.5時間後、THFを減圧下で除去し、黄緑色の固体が残った。トルエン(20ml)を加え、溶液を濾過した。そしてトルエンを減圧下で除去し、黄緑色の固体0.51g(収量)が残った。<sup>1</sup>HNMRにより $[\text{C}_3\text{Me}_5(\text{SiMe}_2\text{NHt-Bu})]\text{TiCl}_3$ と同定された。

##### 第6段階: $[\text{C}_3\text{Me}_5(\text{SiMe}_2\text{NHt-Bu})]\text{TiMe}_3$ の製造

不活性雰囲気グローブボックス中で、9.031gの $[\text{C}_3\text{Me}_5(\text{Me}_2\text{SiNHt-Bu})]\text{TiCl}_3$ を250mlのフラスコに充填し、そして100mlのTHFに溶解させた。この溶液をグローブボックスフリーザー中に15分間入れることにより-25℃に冷却した。この冷却された溶液に35mlの1.4Mの $\text{MeMgBr}$ のトルエン/THF(75/25)溶液を加えた。反応混合物を20ないし25分間攪拌し、

乾燥ボックス中で、250mlのTHFと大きなマグネチックステアラバーの入った500mlのシュレンクフラスコ中に30.0gの $\text{Li}(\text{C}_3\text{Me}_5\text{H})$ を入れた。注射器に30mlの $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ を充填し、そしてフラスコと注射器を乾燥ボックスから取り出した。アルゴン流下、シュレンクラインでフラスコを-78℃に冷却し、そして $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ をいっきに添加した。該反応を徐々に室温まであたたまなかで行い、終夜攪拌した。翌朝揮発性の材料を減圧下で除去しそしてフラスコは乾燥ボックス中に入れた。オイル状の材料をペンタンにより抽出し、濾過し、そしてペンタンを減圧下で除去し、透明な黄色の液体である $\text{C}_3\text{Me}_5\text{HSiMe}_2\text{Cl}$ が残った(46.83g; 92.9%)。第3段階:  $\text{C}_3\text{Me}_5\text{HSiMe}_2\text{NHt-Bu}$ の製造

乾燥ボックス中で、2リットルの3首フラスコに37.4gのt-ブチルアミン及び210mlのTHFを注入した。 $\text{C}_3\text{Me}_5\text{HSiMe}_2\text{Cl}$ (25.47g)を3~4時間かけて徐々に該溶液に滴下した。該溶液は曇りそして黄色に変わった。該混合物を終夜攪拌し、そして揮発性の材料を減圧下で除去した。残渣をジエチルエーテルにより抽出し、該溶液を濾過し、そしてエーテルを減圧下で除去し、透明な黄色の液体である $\text{C}_3\text{Me}_5\text{HSiMe}_2\text{NHt-Bu}$ が残った(26.96g; 90.8%)。

##### 第4段階: $[\text{MgCl}]_2[\text{Me}_2\text{C}_3\text{SiMe}_2\text{NHt-Bu}] \cdot (\text{THF})_2$ の製造

乾燥ボックス中で、エーテル中の14.0mlの2.0M塩化イソプロピルマグネシウムを注射器により250mlのフラスコに注入した。エーテルを減圧下で除去した後、無色のオイルが残った。50mlのト

その後溶媒を真空下で除去した。得られた固体を真空下で数時間乾燥させた。生成物をペンタン(4×50ml)で抽出しそして濾過した。濾液を一緒にしてそしてペンタンを真空下で除去し、灰白色の固体として結晶を得た。

実施例2及び3のための金属錯体 $[\text{C}_3\text{Me}_5(\text{SiMe}_2\text{NHt-Bu})]\text{TiMe}_3$ の溶液の製造は以下のとおりである。

不活性雰囲気下のグローブボックス中で、10.6769gの3塩化チタンのテトラヒドロフラン付加物( $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{THF})_2$ )を1リットルのフラスコにいれ300mlのTHF中でスラリーにした。このスラリーに室温で17.402gの固体の $[\text{MgCl}]_2[\text{NHt-BuSiMe}_2\text{C}_3\text{Me}_5] \cdot (\text{THF})_2$ を加えた。200mlのTHFを該固体を反応フラスコに洗浄注入するために使用した。この添加により直ちに反応が起こり深い紫色の溶液を得た。5分間攪拌した後9.23mlの1.56Mの $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ のTHF溶液を加えると、直ちに暗い黄色に色が変わった。反応のこの段階で20ないし30分間攪拌を続けた。次に61.8mlの1.4Mの $\text{MeMgBr}$ のトルエン/THF(75/25)溶液を注射器により加えた。20ないし30分間攪拌を続けた後溶媒を真空下で除去しそして固体を乾燥させた。生成物をペンタン(8×50ml)で抽出し、そして濾過した。濾液を一緒にしてそしてペンタンを真空下で除去し、黄褐色の固体として金属錯体を得た。

実施例4のための金属錯体 $[\text{C}_3\text{Me}_5(\text{SiMe}_2\text{NHt-Bu})]\text{TiMe}_3$ の溶液の製造は以下のとおりである。

不活性雰囲気下のグローブボックス中で、4.8108gの $\text{TiCl}_3 \cdot (\text{THF})_2$ を500mlのフラスコにいれ130mlのTHF中でス

ラリーにした。別のフラスコ中で8.000gの $[MgCl]_2$ ・ $[Nt-BuSiMe_2C_2Me_2]$  (THF)<sub>2</sub>を150mlのTHFに溶解させた。これらのフラスコをグローブボックスから取り出し真空ラインに取り付けそして内容物を-30℃に冷却した。 $[MgCl]_2$ ・ $[Nt-BuSiMe_2C_2Me_2]$  (THF)<sub>2</sub>のTHF溶液を15分間にわたってカニユレを通じて $TiCl_4$  (THF)<sub>2</sub>スラリーの入っているフラスコに移した。この反応を1.5時間攪拌ながら続け、その間に温度は0℃まで上昇し、そして溶液の色は深い紫に変化した。反応混合物を再び-30℃に冷却しそして4.16mlの1.56Mの $CH_2Cl_2$ のTHF溶液を加えた。この反応段階でさらに1.5時間攪拌を続け、その間に温度は-10℃まで上昇した。次に反応混合物を再び-40℃に冷却しそして27.81mlのi.4Mの $MeMgBr$ のトルエン/THF (75/25) 溶液を注射器により加え、そして反応を、温度が3時間にわたり徐々に室温まで上昇するなかで行った。その後、溶液を真空下で除去しそして固体を乾燥させた。反応のこの時点でフラスコをグローブボックスに戻しそこで生成物をベンタン (4×50ml) で抽出しそして濾過した。濾液を加えそしてベンタンを真空下で除去し、黄褐色の固体として触媒を得た。次に該金属触媒を $C_8 \sim C_{10}$ 飽和炭化水素の混合物 (例えばISOPAR™E:エクソン社製) に溶解し重合のための使用にそなえた。

#### 重 合

実施例1~4のポリマー生成物は、連続的に攪拌される反応器を用いて溶液重合法で製造された。添加剤 (例えば、酸化防止剤、顔料等) を、ペレット化の時又は製造後、次工程の再押出とともに、インターポリマ

に導入され、そこで溶融ポリマーは、未反応モノマー、未反応エチレンは、未反応水素及び希釈剤混合物 (13) から分離された。溶融ポリマーは、次にストランドに押し出された後切断されるか又はペレット化され、その後水中又はペレットタイザー (11) 中で冷却された後に、固体ペレットが集められた (12)。表1に、重合条件及び得られたポリマーの性状を示す。

一生成物に添加することができる。実施例1~4は、それぞれ、1250ppmのカルシウムステアレート、200ppmのIRGANOX 1010及び1600ppmのIRGAFOS 168によって安定化された。IRGAFOS 168は亜硝酸塩安定剤で、IRGANOX 1010は障害ポリフェノール安定剤 (例えば、テトラキス [メチレン 3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]) (メタン) である。両者ともチバガイギー社の商標であり、同社によって製造されている。

重合方法の代表例を図1に示す。

エチレン (4) 及び水素は、希釈剤混合物 (3) に導入される前に、一つのストリーム (15) に一緒にされる。典型的には、希釈剤混合物は、 $C_8 \sim C_{10}$ 飽和炭化水素の混合物 (1) (例えば、ISOPAR E:エクソン社製) 及びモノマー (2) を含有する。実施例1ではモノマーは1-オクテンである。反応器供給混合物 (6) は、反応器 (9) に連続的に注入された。金属触媒 (7) 及び共触媒 (8) (実施例1~4では、共触媒はトリス (ペンタフルオロフェニル) ボランであり、イオン性触媒をその場で形成する) は、単一のストリーム中に一緒にされ、これもまた連続的に反応器に注入された。

停留時間は、金属触媒を共触媒を重合反応で用いられるのに望ましい程度に反応させるために十分な時間、少なくとも約10秒を要した。実施例1~4の重合反応では、反応器の圧力は、約490psigで一定に保たれる。反応器のエチレン量は定常状態に達した後、約8%より低く維持された。

重合後に、反応器からの排出ストリーム (14) は、分離器 (10)

表 1

実 例	1	2	3	4
エチレン供給速度 (lbs/hour)	3.2	3.8	3.8	3.8
モノマー/オレフィン比*				
(モル%)	12.3	0	0	0
水素/エチレン比 (モル%)	0.054	0.072	0.083	0.019
希釈剤/エチレン比 (重量基準)	9.5	7.4	8.7	8.7
金属触媒濃度 (モル)	0.00025	0.0005	0.001	0.001
金属触媒流量 (ol/min)	5.9	1.7	2.4	4.8
共触媒濃度 (モル)	0.001	0.001	0.002	0.002
共触媒流量 (ol/min)	2.9	1.3	6	11.9
反応器温度 (℃)	114	160	160	200
反応器からの排出管中のエチレン濃度 (重量%)	2.55	3.59	0.86	1.98
生成物の $I_2$ (g/10 min)	1.22	0.95	1.18	0.25
生成物の密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.903	0.954	0.954	0.953
生成物の $I_{10}/I_2$	6.5	7.4	11.8	15.1
生成物の $M_w/M_n$	1.86	1.95	2.09	2.07

\*: 実施例1~4では、モノマー/オレフィン比は、

(1-オクテン/(1-オクテン+エチレン))のモル比百分率で表わされる。

実施例3 (エチレンホモポリマー) の<sup>13</sup>CNMRスペクトルは、 $\alpha\delta$  +、 $\beta\delta$  + 及び長鎖の分岐に伴ったメチン炭素に割り当てられるピークを示した。長鎖の分岐は、前述したランダル (Randall) の方法を用いて決定される。彼は、そこにおいて「重合中にオレフィンが添加されない高密度ポリエチレンにおけるこれらの共鳴を検出することは、長鎖の分岐が存在すること強く示唆する」と述べている。ランダルの式141 (第292頁) を用いると、

$$(10,000 \text{ 個の炭素当りの分岐}) = \left[ \left( (1/3)(\alpha) \right) / T_{rel} \right] \times 10^4$$

式中、 $\alpha$  は分岐 ( $\alpha\delta$  +) 炭素からの炭素の平均強度であり、 $T_{rel}$  は総炭素強度であり、このサンプル中の長鎖の分岐の数は10,000個の炭素当り3.4又は1,000個の炭素当り0.34個の長鎖の分岐があると特定できる。

#### 実施例5、6及び比較例7~9

実施例5、6及び同じメルトインデックスを有する比較例7~9が、レオロジーを比較するために実験される。実施例5および6は、実施例1~4に記載されたように、拘束された幾何形状を有する触媒技術によって製造された実質的に線状であるポリエチレンである。比較例7、8及び9は、それぞれ従来の不均一チーグラ重合によるブロンフィルム用樹脂であるDOWLEX 2045A、ATTANE 4201及びATTANE 4403 (これらは全てザ・ダウ・ケミカル・カンパニーによって製造されたエチレン/1-オクテンコポリマー) である。

比較例7は、200 ppmのIRGANOX 1010及び1600 ppmのIRGAFOS 168によって安定化され、一方、比較例8

及び9は、200 ppmのIRGANOX 1010及び800 ppmのPEPQで安定化された。PEPQは、サント・ケミカルの商標であり、主成分は、テトラキス (2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル) - 4,4'-ビフェニルホスホナイトであると考えられる。各実施例と比較例の物理的性状の比較を表2に示す。

表 2

性 状	実 5	実 6	比 7	比 8	比 9
I <sub>2</sub> (g/10 min.)	1	1	1	1	0.75
密度 (g/cc <sup>3</sup> )	0.92	0.902	0.92	0.912	0.905
I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	9.45	7.61	7.6-8	8.2	8.7
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	1.57	2.09	3.5-3.8	3.6	3.8-4

驚くべきことに、たとえ実施例5及び6の分子量分布が狭い (すなわち、 $M_w/M_n$ が小さい) 場合であっても、 $I_{10}/I_2$ 値は比較例7~9と比べて高い。ここに記載されたいくつかの新規ポリマーと従来の不均一チーグラポリマーにおける、 $I_{10}/I_2$ と $M_w/M_n$ との関係の比較は、図2に示されている。本発明の新規ポリマーの $I_{10}/I_2$ 値は、従来のチーグラ重合樹脂ではそうでないけれど、基本的に分子量分布、 $M_w/M_n$ に左右されない。実施例5及び同様のメルトインデックス及び

密度を有する比較例7 (表2参照) は、またガス・イクストルージョン・レオメーター (GER) によって、190で0.0296インチ径の20 L/Dダイを用いて押出された。プロセッシング・インデックス (PI) は、前述したように、 $2.15 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ の見掛けのせん断応力で測定された。グロス・メルトフラクチャーの起こり始めは、図3に示したように、せん断速度が急激に跳ね上がることを示す、せん断応力とせん断速度のプロットから容易に特定することができる。表3は、グロス・メルトフラクチャーが起こり始める前の、せん断応力と対応するせん断速度の比較を示す。実施例5のPIが比較例7のPIより20%も低いことと、実施例5のメルトフラクチャーまたはシャークスキンの起こり始めは、比較例7と比べてかなり高いせん断応力及びせん断速度で起こったことは特に興味のあることである。さらには、実施例5の弾性率およびメルトテンション (MT) は、比較例7のそれより高かった。

表 3

性 状	実 5	比 7
I <sub>2</sub> (g/10 min)	1	1
I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	9.45	7.8-8
PI (kpoise)	11	15
メルトテンション (ton)	1.89	1.21
0.1 rad/secでの弾性率 (dyne/cm <sup>2</sup> )	242.5	882.6
OCMF <sup>®</sup> せん断速度 (1/sec)	> 1556	936
OCMF <sup>®</sup> せん断応力 (MPa)	0.452	0.366
OSMF <sup>®</sup> せん断速度 (1/sec)	> 1556	29628
OSMF <sup>®</sup> せん断応力 (MPa)	約0.452	約0.25

実施例6及び比較例9は同様のメルトインデックスと密度を有しているが、実施例6はより低い $I_{10}/I_2$ を有している(表4参照)。これらのポリマーは、ガス・イクストリージョン・レオメーター (GER) によって、190℃で0.0296インチ径の20L/Dダイを用いて押出された。プロセッシング・インデックス (PI) は、前述したように、 $2.15 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$  見掛けのせん断応力で測定された。

試 料	実施例6	比較例9
$I_2$ (g/10 min)	1	0.76
$I_{10}/I_2$	7.61	8.7
PI (kpoise)	14	15
メルトテンション (gss)	1.45	1.33
0.1 rad/secでの弾性率 (dyne/cm <sup>2</sup> )	1481	1921
OGMF*臨界せん断速度 (1/sec)	1186	652
OGMF*臨界せん断応力 (MPa)	0.431	0.323
OSMF**臨界せん断速度 (1/sec)	約764	約402
OSMF**臨界せん断応力 (MPa)	0.366	0.280

\*: グロス・メルトフラクチャーの起こり始め

\*\* : 表面メルトフラクチャーの起こり始め

グロス・メルトフラクチャーの起こり始めは、図4に示したように、せん断応力とせん断速度のプロットから容易に特定することができ、ここでは、約 $3.23 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$  (0.323MPa) の見掛けのせん断応力の時にせん断速度の急激な増加がおこっている。表4は、グロス・メルトフラクチャーが起こり始める前の、せん断応力と対応するせん断速度の比較を示す。驚くべきことに、実施例6の $I_{10}/I_2$ が比較例9よりも低かったのに、実施例6のPIは、比較例9のPIとはほぼ同じであった。実施例6のメルトフラクチャー又はシャークスキンは、比較例9と比べてかなり高いせん断応力及びせん断速度で起こり始めている。さらには、実施例6のメルトインデックスが比較例9より少し高く、 $I_{10}/I_2$ が少し低かったにもかかわらず、実施例6のメルトテンション (MT) が、比較例9のそれより高かったこともまた予想できないことである。

#### 比較例10~19

エチレン/1-オクテンのバッチ重合を下記の条件下において行った:

[HNEt<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[MeB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>の製造

100mlのフラスコに1.00gのトリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン(1.95ミリモル)及び70mlの無水ペンタンを注入した。溶解後、1.5mlのMeLi(ジエチルエーテル中で1.4M、2.1ミリモル、1.07当量)を25℃で注射器により加えた。直ちに白色の懸濁混合物が生成し、その数分後に2相に別れた。該混合物を15時間攪拌しそして上の層を別の容器に静かに注いだ。下の粘性の層を30mlのペンタンで2回洗浄し、そして真空中で2時間濃縮して、

透明無色の粘性の油を得た。窒素中で、あらかじめ0℃に冷却しておいた0.5MのHNEt<sub>3</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl水溶液(20ミリモル、10当量)40mlを用いて冷却した。直ちに白色のねばねばした沈殿物が生成した。2分後に、濾過により固形物を集めそして0.5MのHNEt<sub>3</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl水溶液20ミリリットルで2回洗浄し、次に蒸留水で2回洗浄した。固形物を高真空中、25℃で15時間脱水し、粉末状の白色固体(0.77g、63%)を得た。それは、所望のトリエチルアンモニウムトリス(ペンタフルオロフェニル)メチルボレート塩であると同定された。

[HNEt<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[ (アリル)B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> ]<sup>-</sup>の製造

100mlのフラスコに1.00gのトリス(ペンタフルオロフェニル)ボロン(1.95ミリモル)及び40mlの無水ペンタンを注入した。溶解後、2.05mlの(アリル)MgBr(ジエチルエーテル中で1.0M、2.05ミリモル、1.05当量)を25℃で注射器により加えた。直ちに懸濁混合物が生成し、その数分後に2相に別れた。該混合物を15時間攪拌しそして上の層を別の容器に静かに注いだ。下の粘性の層を30mlのペンタンで2回洗浄し、そして真空中で2時間濃縮して、透明な無色の粘性の油を得た。窒素中で、あらかじめ0℃に冷却しておいた0.5MのHNEt<sub>3</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl水溶液(20ミリモル、10当量)40mlを用いて冷却した。数分後に白色のねばねばした沈殿物が生成した。濾過により固形物を集めそして0.5MのHNEt<sub>3</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl水溶液20ミリリットルで2回洗浄し、次に蒸留水で2回洗浄した。固形物を高真空中、25℃で15時間脱水し、ペースト状の白色固体(0.39g、30%)を得た。それは、所望のトリエチルアンモニウムトリス

(ペンタフルオロフェニル) アリルポレート塩であると同定された。

#### バッチ反応器重合方法

2リットルの攪拌器付きのオートクレーブに所望の量の混合アルカン溶媒 (ISOPAR E エクソンケミカル社製) 及び1-オクテンモノマーを充填した。該反応器を重合温度に加熱した。水を特定の分圧になるまで、75 ml のタンクから加えた。

表1の「水素 Δpsi」という用語は、溶媒及び1-オクテンの全量でおおよそ1200 mlを含む2リットルの反応器に水を添加した後の、水素添加用タンクの開始及び最終圧力の差を表している。該反応器を重合温度に加熱しそして所望の圧力までエチレンを加えた。これらの実験において、140℃の温度において約500 psi という一定のエチレン/溶媒圧力は、反応器内容物に対して約8.4重量%のエチレン濃度に対応する。金属錯体と共触媒は、ドライボックス中で0.0050Mの金属錯体溶液 (ISOPAR E又はトルエン中) を所望の量共触媒溶液 (ISOPAR E又はトルエン中) 中に注射することにより混合し、次いでこの溶液を触媒添加用タンクに移し、反応器に注入した。該重合は、所望の時間反応を進行させ、そして次に該溶液を反応器の底部から取り出し、イソプロパノールを用いて冷却した。約100 mgの障害フェノール系酸化防止剤 (IRGANOX 1010 チバガイギ社製) を加え、ポリマーを1晩空気乾燥させた。残渣溶媒を1晩にわたって真空中で除去した。結果を表5及び表5Aに示す。

表5A

比較例	錯体 μモル	共触媒 μモル	Irganox1010 (ppm)
10A*	2.5	2.5	2500
11A*	3.75	3.75	1400
12A*	3.75	3.75	2200
13A*	3.75	3.75	2000
14A*	3.75	3.75	1900
15A*	5	5	2700
16A**	3.75	3.75	2000
17B***	10	5000	5000
18B***	10	5000	5000
19B***	10	5000	5500

A = [(C<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>) Si Me<sub>2</sub>N (t-Bu)] Ti Me<sub>2</sub> の金属錯体  
(USP' 802参照)

B = [(C<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>) Si Me<sub>2</sub>N (t-Bu)] Ti Cl<sub>2</sub> の金属錯体  
(USP' 798参照)

\* = [Et<sub>3</sub>NH] · [(アリル) B (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] の共触媒  
(USP' 802参照)

\*\* = [Et<sub>3</sub>NH] · [(Me) B (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] の共触媒  
(USP' 802参照)

\*\*\* = ノチルアルミノキサン (MAO)  
(USP' 798参照)

反応器温度は約140℃で一定

エチレン/溶媒圧力は約500 psi で一定

実験時間は約15分間

比較例	H <sub>2</sub> (psi)	1-オクテン (g)	ISOPAR E (g)	収量 (g)	効率 (g/g Ti)
10A*	50	38	820	39.6	330.689
11A*	25	38	820	70.1	390.257
12A*	35	38	820	46.4	258.316
13A*	30	38	820	48.8	271.677
14A*	35	30	828	52.1	290.049
15A*	27	38	820	36.5	152.401
16A**	26	38	820	47.8	266.110
17B***	35	40	818	19.7	41.127
18B***	50	40	818	19.7	41.127
19B***	25	40	818	18.3	38.204

A = [(C<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>) Si Me<sub>2</sub>N (t-Bu)] Ti Me<sub>2</sub> の金属錯体  
(USP' 802参照)

B = [(C<sub>3</sub>Me<sub>3</sub>) Si Me<sub>2</sub>N (t-Bu)] Ti Cl<sub>2</sub> の金属錯体  
(USP' 798参照)

\* = [Et<sub>3</sub>NH] · [(アリル) B (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] の共触媒  
(USP' 802参照)

\*\* = [Et<sub>3</sub>NH] · [(Me) B (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] の共触媒  
(USP' 802参照)

\*\*\* = ノチルアルミノキサン (MAO)  
(USP' 798参照)

反応器温度は約140℃で一定

エチレン/溶媒圧力は約500 psi で一定

実験時間は約15分間

試料は、付属図面に示されているようにそれぞれ190℃で20のL/D及び180°の流入角度を有する直径0.0296インチのダイを用いてガス・イクストルージョン・レオメーター (GER) を通じて押し出された。OGMFはせん断応力対せん断速度のプロットから簡単に特定することができ、それは、せん断速度の突然のジャンプが起こるところであり、またはOGMFは肉眼による観察により明らかに探知できるような、押出物の表面が非常に粗くなるかまたは不規則になるかまたは深いうねりが生じることから容易に判断できる。OSMFは、表面光沢の損出からよりひどいつや消し状態や包皮まで及ぶ細かい規模の表面の不規則性により特徴づけられ、それらは、10倍の顕微鏡を使用することにより簡単に見ることができる。

表6は、比較例10～19の試験結果を示す。

表6

比較例	$I_2$ (g/10分)	$I_{10}/I_2$	$(I_{10}/I_2)$ -4.63	$M_w/M_n$ 測定値	OGMF せん断 速度 (sec <sup>-1</sup> )	OGMF せん断 応力 (MPa)
10	4.52	5.62	0.99	1.856	706	0.344
11	0.67	6.39	1.76	1.834	118	0.323
12	2.24	5.62	0.99	1.829	300	0.323
13	2.86	5.60	0.97	1.722	397	0.323
14	3.25	5.66	1.03	1.827	445	0.302
15	1.31	5.67	1.04	1.718	227	0.302
16	1.97	5.7	1.07	1.763	275	0.302
17	0.36	12.98	8.35	5.934	<29	<0.086
18	0.40	13.34	8.71	5.148	<11.08	<0.086
19	0.13	13.25	8.62	6.824	<10.39	<0.086

比較例10～16は、上記のとおり、米国特許第5,064,802号(ステイブン他)に記述される触媒組成を使用して調製された。比較例17～19は、上記のとおり、米国特許第5,026,798号(カニ他)に記述される触媒組成を使用して調製された。すべての比較ポリマー例は、反応器内容物にたいするエチレン濃度は、約8.4パーセント又はそれ以上を用いて製造され、試験された比較ポリマーは、0.344MPa ( $3.44 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ )と等しいか又はそれ以上

前述の方法により製造された本発明の改良された加工性を有する実質的に線状であるポリマー及び2つの比較樹脂が下記の加工条件を用いてEganブロンフィルムラインにより加工される。

- 直径2インチの押出機
- 3インチ(7.6cm)のダイ
- 30ミルのダイギャップ
- 25RPMの押出機速度
- 460°F(238℃)の熔融温度
- 1ミルのゲージ
- 2:7:1のブローアップ比(1.2、5インチ(31.7cm)のブロンチューブ)
- 12.5インチ(31.7cm)のプロストラインの高さ

押出機の温度分布を変化させることにより熔融温度を一定に保つ。プロストラインの高さは空気流を調整することにより12.5インチ(31.7cm)に維持する。押出速度、背圧及び動力消費量(アンペア)は実験の間ずっとモニターされる。本発明のポリマー及び比較ポリマーは、すべてエチレン/1-オクテンコポリマーである。表7は、本発明の2つのポリマー及び2つの比較ポリマーの物理的性質を要約する。

特表平7-500622 (19)

下のせん断応力においてグロス・メルトフラクチャーが開始した。

興味深いことに、約8.4パーセントのエチレン濃度は、バッチ重合方法において、反応が低いほうであると考えられている。なぜならエチレン濃度は反応速度を制限し、そして重合反応を遅くするからである。これらの10の実施例の計算上のプロピレンの反応器中濃度が、反応器の内容物の重量に対して低いもの(実施例1)で、12.6パーセントから、高いもので79パーセント(実施例6)に及ぶ。米国特許第5,026,798号(Canich他)において教示されるように、バッチ反応器中のエチレン濃度の増加は、出願人が発見した新規な構造を有しないポリマーの重合をもたらす。それは、表6のOGMFデータが実証する。さらにまた、比較的高いエチレン濃度でバッチ反応器を用いて製造されたこのような比較ポリマーの $I_{10}/I_2$ 比は、従来のチーグラ-重合ポリマーを基礎として予測される通りに、分子重量分布( $M_w/M_n$ )が増加するに従って増加する。

#### 実施例20及び比較例21

本発明に従って製造された2つの新規なエチレン/1-オクテンポリマー及び従来のチーグラ-触媒により製造された2つの従来の比較ポリマーからブロンフィルムが加工される。それらのブロンフィルムの物理的性質(ヒートシール強度対ヒートシール温度(実施例20及び22及び比較例21及び23が図5に示される)、機械方向(MD)及び横方向特性(CD)(例えば引強降伏、引強破断、破断点伸び及びヤング率)が試験される。他のフィルム特性、例えば落値特性、破断特性、引裂特性、曇り、20度光沢及び粘着特性もまた試験される。

#### ブロンフィルム加工条件

表7

特性	実施例20	比較例21	実施例22	比較例23
$I_2$ (g/10分)	1	1	1	0.8
密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.92	0.92	0.902	0.905
$I_{10}/I_2$	9.45	約8	7.61	8.7
$M_w/M_n$	2	約5	2	約5

表8及び9はこれらの4つのポリマーのうちの2つから製造されたブロンフィルムについて測定されたフィルム特性を要約する。

表8

特性	ブロンフィルム特性			
	実施例20 MD	実施例20 CD	比較例21 MD	比較例21 CD
引強降伏 (psi)	1391	1340	1509	1593
引強破断 (psi)	7194	5861	6698	6854
伸び(%)	650	668	631	723
ヤング率 (psi)	18.990	19.997	23.086	23.524
PPT*引裂 (g)	5.9	6.8	6.4	6.5

\*Puncture Propagation Tear (破壊生長引裂)

MD: 機械方向

CD: 横方向

表 9

特性	実施例 20	比較例 21
高糖 A (g)	472	454
破断 (g)	235	275
透明度 (%)	71	68
曇り	3.1	6.4
20° 光沢	114	81
粘着 (g)	148	134

ブラウンフィルムの加工の間、同一のスクリー速度 (25 rpm) 及び同一の温度分布において、比較例 21 では約 5.8 アンペアの動力消費量で押出機の背圧が約 3500 psi でありそして実施例 20 では約 4.8 アンペアの動力消費量で、背圧が約 2550 psi であることが注目される。かくして実施例 10 の新規なポリマーは、従来の不均一なチーグラ重台ポリマーよりも改善された加工性を有することが示される。同一のスクリー速度において、押出量もまた、実施例 20 が比較例 21 よりも多い。かくして実施例 20 は比較例 11 よりもより高いポンプ効率を有する (すなわち、スクリー 1 回転あたりより多くのポリマーが押し出される)。

図 5 が示すように、本発明のポリマーのヒートシール特性は、改善されている。これは、ほぼ同じメルトインデックス及び密度を有する従来の不均一なポリマーと比較して、より低いヒートシール開始温度及びある温度においてより高いヒートシール強度を有することにより明らかで

テンの弾性で実質的に線状であるオレフィンポリマーである。

比較例 26 は、ブチル化ヒドロキシルエン (BHT) 及び Irga nox 1076 を重合安定化剤として含有する Exact™ という商標のエクソンケミカルで製造されるエチレン/1-オクテン共重合体である。表 10 には、実施例 24 及び比較例 26 の物理的性質及び流動学的性質を要約する。

表 10

特性	実施例 24	比較例 26
I <sub>2</sub> (g/10分間)	3.3	3.58
密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.870	0.878
I <sub>2</sub> o/I <sub>2</sub>	7.61	5.8
Mw/Mn	1.97	1.95
PI (kPoise)	3.2	8.4
弾性率 a 0.1	87.7	8.3
rad/秒 (dyn/cm <sup>2</sup> )		
OSMF*臨界せん断速度	660	250
(sec <sup>-1</sup> )		

\* 表面メルトフラクチャーの開始

実施例 24 と比較例 26 は非常に近似した分子量分布 (Mw/Mn)、I<sub>2</sub>及び密度を有するが、実施例 24 は比較例 26 より低いプロセスインデックス (PI) (比較例 26 の PI の 3.8%)、及びより高い

ある。

#### 実施例 24 及び 25

実施例 1 及び 3 のポリマー製品は、1991 年 10 月 15 日に出願された共に係属中である米国特許出願番号第 07/776,130 号で記述されるように、連続して攪拌される反応器を用いて連続溶融重合方法で製造される。金属錯体 [C<sub>3</sub>Me<sub>2</sub>(SiMe<sub>2</sub>Nt-Bu)] TiMe<sub>2</sub> が共に係属中である米国特許出願番号第 07/776,130 号で記述される通りに製造され、そして使用される共触媒はトリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン (B:Ti の比は 2:1) 及び MMAO (Al:Ti の比は 4:1) である。実施例 24 では、反応器内のエチレン濃度 (反応器内容物の重量を基準とした割合) は約 1.10 パーセントであり、実施例 25 では、反応器内のエチレン濃度は約 1.02 パーセントである。それぞれの実施例では、実験は水素なしでおこなわれる。

ペレット化の段階又は製造後続いて行われる再押出の間に、インターポリマー製造物に添加剤 (例えば酸化防止剤、顔料他) を混入することができる。実施例 24 及び 25 はそれぞれ 1250 ppm のステアリン酸カルシウム、200 ppm の Irganox 1010 及び 1600 ppm の Irgafos™ 168 により安定化される。Irgafos™ 168 はホスファイト安定化剤であり、Irganox 1010 は、障害ポリフェノール安定化剤 (例えばテトラキス [メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピレート]メタン) である。両方ともチバガイギ社の商標であり同社の製品である。

#### 実施例 24 及び比較例 26

実施例 24 は、本明細書の記載により製造されるエチレン/1-オク

表面メルトフラクチャーの開始 (OSMF で 26.4% 増加)、及びオーダーの違う大きさの弾性率を有する。このことは実施例 24 が比較例 26 より相当良好な加工性及びより高い溶融弾性を有することを示す。

弾性率はポリマーの溶融安定性の指標であり、例えばブラウンフィルム製造した場合により安定なバブルができ、そしてネックインが少なくなる。完成されたフィルムの物理的特性もまたより高い。

表面メルトフラクチャーの開始は、押出物の表面を肉眼で観察し、押出物が光沢を失った時を注意することにより容易に特定することができ、そして細かい表面の粗さは倍率 40 倍の顕微鏡を使用することにより探知できる。

ポリマーの動的せん断粘度はまたポリマー間の相違を示すために使用され、せん断速度に対する粘度の変化を計測する。せん断速度の関数としての粘度を計測するためにレオメトリックメカニカルスペクトロメーター (RMS 800 モデル) が使用される。RMS 800 は、窒素雰囲気下 190℃ で 15 パーセントの伸び及びあるスィープ度数 (例えば 0.1 ないし 100 rad/sec) で使用される。平行プレートは、それらが 1.5~2 mm のギャップを有するように配置される。実施例 24 のデータ及び比較例 26 のデータは、表 11 に示され、そして図 6 において図示される。

表 1 1

せん断速度 (rad/sec)	実施例 2 4 の 動的粘度 (poise)	比較例 2 6 の 動的粘度 (poise)
0.1	28290	18990
0.1585	28070	18870
0.2512	27630	18950
0.3981	27140	18870
0.631	26450	18840
1	25560	18800
1.585	24440	18690
2.512	23140	18540
3.981	21700	18310
6.31	20170	17960
10	18530	17440
15.85	16790	16660
25.12	14960	15620
39.81	13070	14310
63.1	11180	12750
100	9280	10960

驚くべきことに、実施例 2 4 は狭い分子量分布を有するにもかかわらず、せん断減粘性を示す。対照的に比較例 2 6 は、平らな粘度／せん断

表 1 2

特性	実施例 2 5	比較例 2 7
I <sub>2</sub> (g/10分間)	1.01	1.1
密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.870	0.870
I <sub>10</sub> /I <sub>2</sub>	7.62	6.06
Mw/Mn	1.98	1.90
PI (kPoise)	7.9	27.4
弾性率 a 0.1 rad/秒 (dyn/cm <sup>2</sup> )	964	567.7
OSBF*臨界せん断速度 (sec <sup>-1</sup> )	781	105

\* 表面ノルトフラクチャーの開始

実施例 2 5 と比較例 2 7 は近似した狭い分子量分布 (Mw/Mn) . I<sub>2</sub> 及び密度を有するが、実施例 2 5 の PI は比較例 2 7 の PI の 28 % であり、表面ノルトフラクチャーの起こり始めでは 743 % 増加し、そして比較例 2 7 より高い弾性率を有する。このことは実施例 2 4 が比較例 2 7 より相当良好な加工性を有することを示す。表面ノルトフラクチャーの起こり始めは、押出物の表面を肉眼で観察し、押出物が光沢を失った時を注意することにより容易に特定することができ、そして細かい表面の粗さは倍率 40 倍の顕微鏡を使用することにより探知できる。

#### 実施例 2 8 ~ 3 7

実施例 2 8 ~ 3 5 は本明細書に記載される拘束された幾何形状を有す

速度曲線をもつ、狭い分子量分布ポリマーに予期される行動をとる。

かくして、本発明に従って製造される弾性で実質的に線状のオレフィンポリマー（例えば実施例 2 4）は、商業的に関心のある溶融加工せん断速度領域において、シングルサイト触媒技術により製造される典型的な狭い分子量分布の線状のコポリマーより低い溶融粘度を有する。加えて新規な弾性で実質的に線状のオレフィンポリマーは、比較線状ポリマーよりもより高い低せん断／ゼロせん断粘度を有し、それは本発明の共重合体がより高い未処理強度を有することを実証する。より高い未処理強度は、配合された材料の成分が低せん断又はゼロせん断において分離することなく健全性をたもたなければならないワイヤーやケーブルを被覆する産業において、混合された組成物を生成し健全するのに有用である。

#### 実施例 2 5 及び比較例 2 7

実施例 2 5 は、本明細書に記載される連続溶液重合方法により製造されるエチレン／1-オクテンの弾性で実質的に線状のオレフィンポリマーである。

比較例 2 7 は、三井石油化学工業株式会社により製造される T a f m e r <sup>TM</sup> P-0480 という商標のエチレンとプロペンとのコポリマーである。表 1 2 はこれらの 2 つのポリマーの物理的性質及び流動学的性質を要約する。

る触媒を使用し連続溶液重合方法により製造されたエチレン／プロペンコポリマーである。実施例 3 6 および 3 7 は本明細書に記載される拘束された幾何形状を有する触媒を使用し連続溶液重合方法により製造されたエチレン／1-ブテンコポリマーである。実施例 2 8 ~ 3 5 はそれぞれおよそ 1250 ppm のステアリン酸カルシウム及び 200 ppm の I r g a n o x 1010 を含有する。表 1 3 及び 1 3 A は重合条件を記述し、そして表 1 4 は、実施例 2 8 ~ 3 5 により得られたポリマーの物理的性質を記述する。

表 1 3

実施例	反応器エチ レン濃度 (重量%)	推定反応器 PE濃度 (重量%)	エチレン 流速 (lbs/hr)	水素／エチ レン比 (モル%)
28	5.3	6.0	3.19	0.048
29	4.2	7.3	3.19	0.024
30	4.0	8.9	3.19	0.028
31	3.5	9.3	3.18	0.024
32	2.5	10.6	3.20	0.027
33	2.6	10.7	3.18	0.007
34	1.3	10.5	3.19	0.027
35	1.0	10.9	3.19	0.010

表 13 A

実施例	反応器温度 (°C)	希釈剤/エチ レン比	コモノマー/ オレフィン比
28	170	8.2	25.5
29	172	8.1	24.0
30	171	7.1	16.6
31	171	7.2	20.1
32	170	7.1	15.6
33	173	7.1	16.7
34	145	8.2	17.8
35	158	8.2	18.8

表 14

実施例	$I_2$ (g/10分)	$I_{10}/I_2$	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	Mw/Mn
28	1.08	7.8	0.9176	2.00
29	1.02	8.8	0.9137	2.17
30	0.82	9.2	0.9175	2.08
31	0.79	9.4	0.9196	2.04
32	1.01	10.6	0.9217	2.09
33	0.83	12.4	0.9174	2.31
34	0.54	15.2	0.9201	2.12
35	0.62	15.6	0.9185	2.32

表 15

実施例	OGMF	OSMF
28(せん断応力)	$2.15 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$	$4.09 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$
28(せん断速度)	$129.8 \text{ sec}^{-1}$	$668.34 \text{ sec}^{-1}$
29(せん断応力)	$1.94 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$	$4.3 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$
29(せん断速度)	$118.8 \text{ sec}^{-1}$	$652.1 \text{ sec}^{-1}$
30(せん断応力)	$1.08 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$	$4.3 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$
30(せん断速度)	$86.12 \text{ sec}^{-1}$	$650.7 \text{ sec}^{-1}$
31(せん断応力)	$1.08 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$	$> 4.3 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$
31(せん断速度)	$90.45 \text{ sec}^{-1}$	$> 683 \text{ sec}^{-1}$
32(せん断応力)	$1.54 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$	$3.66 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$
32(せん断速度)	$178.2 \text{ sec}^{-1}$	$673 \text{ sec}^{-1}$
33(せん断応力)	$2.15 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$	$\text{約} 3.23 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$
33(せん断速度)	$235.7 \text{ sec}^{-1}$	$\text{約} 591 \text{ sec}^{-1}$
34(せん断応力)	$1.94 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$	$3.44 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$
34(せん断速度)	$204.13 \text{ sec}^{-1}$	$725.23 \text{ sec}^{-1}$
35(せん断応力)	$1.94 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$	$\text{約} 3.26 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$
35(せん断速度)	$274.46 \text{ sec}^{-1}$	$637.7 \text{ sec}^{-1}$

表 16 及び 16 A は実施例 36 及び 37 のエチレン/1-ブテンコポリマーの重合条件を記述し、そして表 17 は、得られたポリマー物性を記述する。

図 7 は実施例 28～35 のエチレン/プロピレンの共重合の線状のポリマーの  $I_{10}/I_2$  比の、重合反応器中のエチレン濃度の関数としてのプロットに最も適合する直線を表す。驚くべきことに従来のチーグラー重合ポリマーと対照的に、そして同一の触媒及び比較的高いエチレン濃度を使用したバッチ重合と対照的に、連続重合法を使用すると、分子量分布 (Mw/Mn) は非常に狭く、本質的に約 2 で一定であっても、反応器内のエチレン濃度が減少するとともに  $I_{10}/I_2$  比 (該新規な実質的に線状のポリマー中の長鎖の分枝の量を示す) が増加する。

表 15 は実施例 28～35 の OGMF 及び OSMF での臨界せん断応力及び臨界せん断速度を示す。

表 16

実施例	反応器エチ レン濃度 (重量%)	反応器 PE 濃度 (重量%)	エチレン 流速 (lbs/hr)	水素/エチ レン比 (モル%)
36	5.3	5.8	3.20	0.035
37	1.3	10.8	3.19	0.010

表 16 A

実施例	反応器温度 (°C)	希釈剤/エチ レン比	コモノマー/ オレフィン比
36	170	8.1	24.2
37	152	8.2	17.1

表 17

実施例	$I_2$ (g/10分)	$I_{10}/I_2$	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	Mw/Mn
36	0.59	7.5	0.9201	2.06
37	1.03	11.4	0.9146	2.22

表 16、16 A 及び 17 のデータから、該新規のポリマーの分子量分布 (Mw/Mn) は非常に狭く、本質的に約 2 のままであって、本明

細書に記述する拘束された幾何形状を有する触媒を使用することにより、反応器内のエチレン濃度が減少するとともに、該新規な実質的に線状のポリマー中の長分枝値の量を示す、該新規の実質的に線状のポリマーの  $I_{10}/I_2$  比が増加する。

表18は実施例36及び37のOGMF及びOSMFでの臨界せん断応力及び臨界せん断速度を示す。

表18

実施例	OGMF	OSMF
36(せん断応力)	$1.94 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$	$4.09 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$
36(せん断速度)	$52.3 \text{ sec}^{-1}$	$234.45 \text{ sec}^{-1}$
37(せん断応力)	$1.08 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$	$3.01 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$
37(せん断速度)	$160.5 \text{ sec}^{-1}$	$493.9 \text{ sec}^{-1}$

#### 提案された実施例38

重合においてエチレンにかわりプロピレンが使用されることを除いて本質的に実施例4が繰り返される。

#### 提案された実施例39

重合においてプロピレンと少なくとも1つの  $C_3 \sim C_{10}$   $\alpha$ -オレフィンと共重合することを除いて本質的に実施例1が繰り返される。

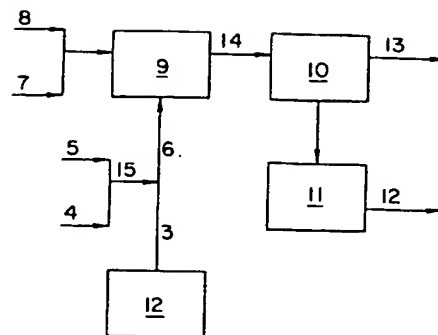


FIG. 1

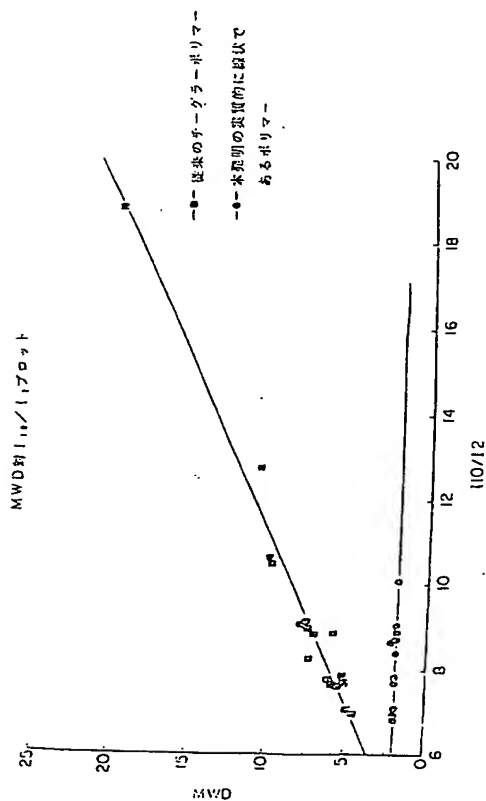


FIG. 2

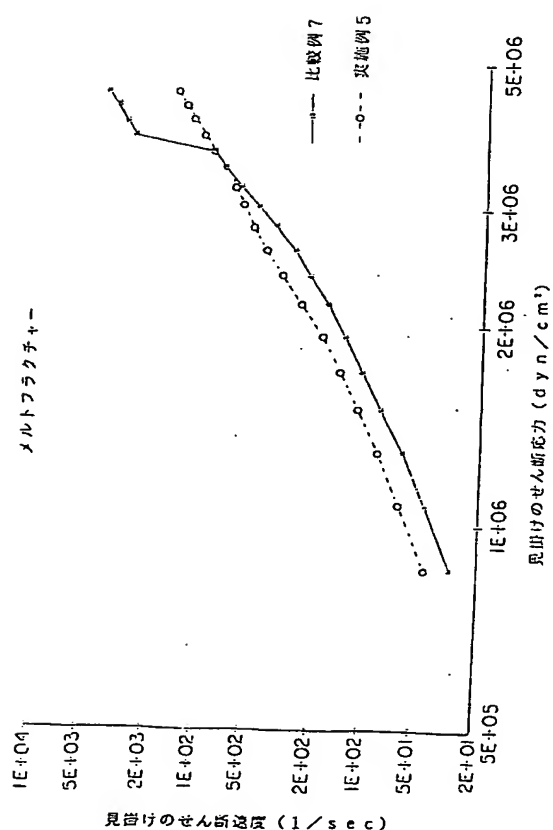


FIG. 3

メルトフラクチャー

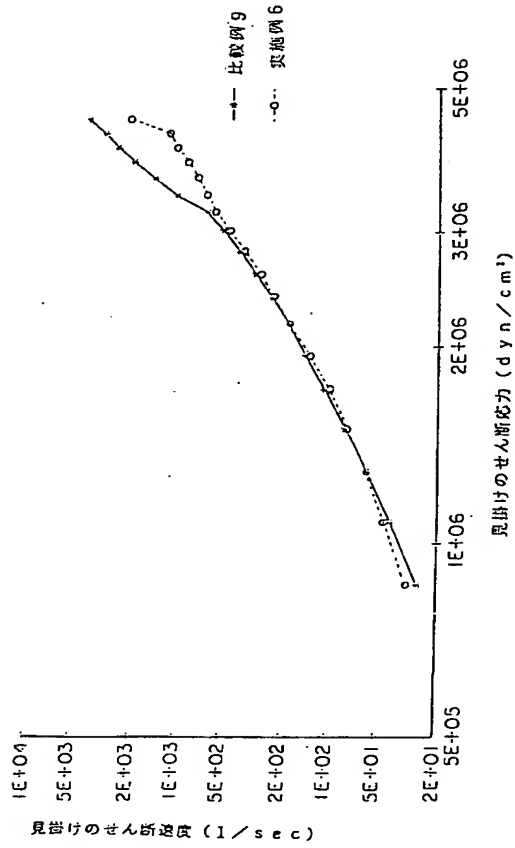


FIG. 4

ヒートシール性能比較

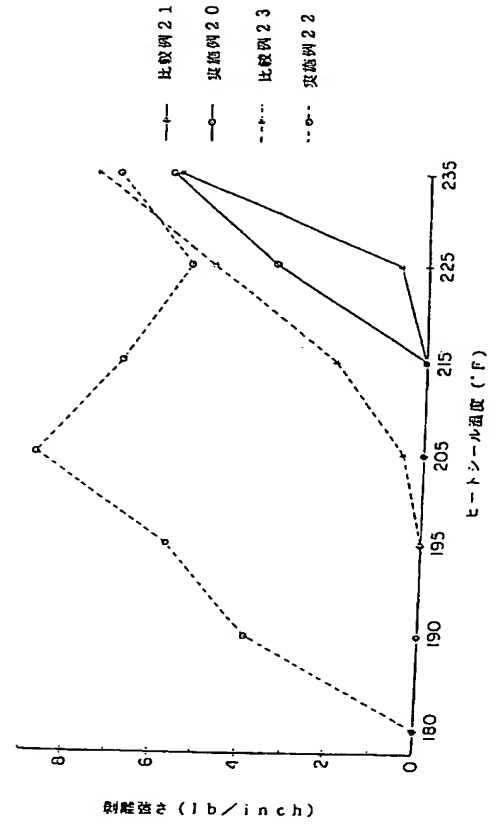


FIG. 5

動的せん断粘度

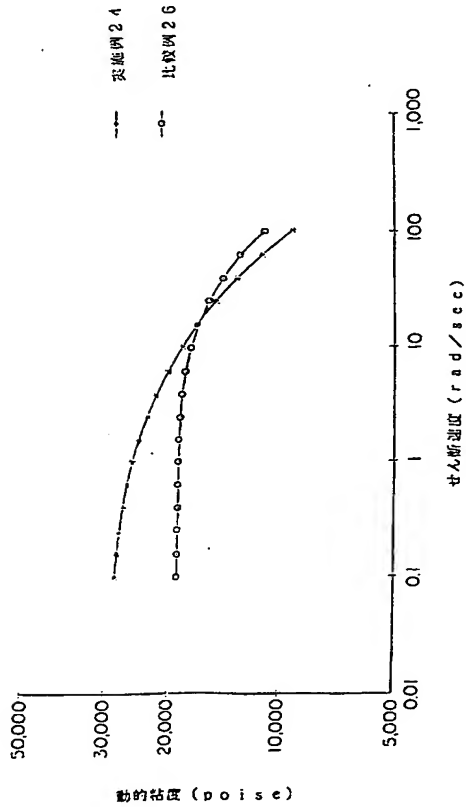


FIG. 6

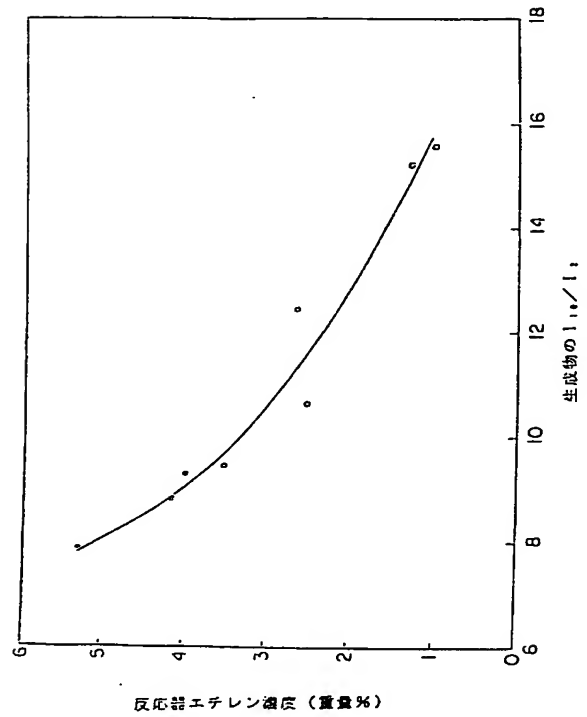


FIG. 7

補正書の写し(翻訳文)提出書(特許法第184条の8)

平成6年4月15日

特許庁長官 麻 生 渡 殿

## 1. 特許出願の表示

PCT/US92/08812

## 2. 発明の名称

弾性で実質的に線状であるオレフィンポリマー

## 3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国ミシガン州48640ミッドランド・  
アポットロード・ダウセンター2030

名称 ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー

## 4. 代理人 〒107

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号  
日本自転車会館

氏名 (6078)井理士 小田 島 平 吉

電話 3585-2256 (ほか3名)



## 5. 補正書の提出年月日

1993年7月8日

## 6. 添付書類の目録

(1) 補正書の写し(翻訳文)

1通



訳され、20個までの水素でない原子を有し、

Xは、それぞれ独立してアニオン性配位子又は30個までの非水素原子を有する中性ルイス塩基配位子であり：

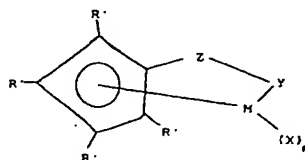
nは、0、1、2、3又は4であり、Mの原子価より2少なく；そして

Yは、Zと結合するアニオン性、又は非アニオン性配位子であり、そして

Mは、窒素、リン、酸素又は硫黄を含んでなりそして20個までの水素でない原子を有し、必要によりYとZはともに縮合環系(fused ring system)を形成する；

の触媒錯体に相当する。

より好ましい触媒錯体は、下記式、

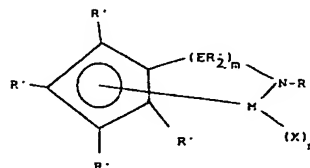


式中、

R'は、それぞれ独立して水素、アルキル、アリール、シリル、ジエニル、シアノ、ハロ及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、20個までの水素でない原子を有し、

Xは、それぞれ独立してハイドライド、ハロゲン、アルキル、アリール、シリル、ジエニル、アリールオキシ、アルコキシ、アミド、シロキシ、中性ルイス塩基配位子及びそれらの組み合わせからなる群から選

特に好ましい錯体化合物は、次式に相当するアミドシラン—又はアミドアルカンジール—化合物である。



式中、

Mは、シクロペンタジエニル基にη<sup>5</sup>結合様式で結合しているチタン、ジルコニウム又はハフニウムであり；

R'は、それぞれ独立して水素、10個までの炭素原子又はケイ素原子を有するシリル、アルキル、アリール及びそれらの組合せからなる群から選ばれ；

Eは、ケイ素又は炭素であり；

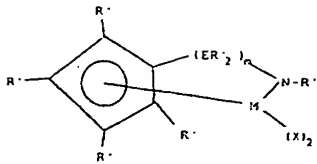
Xは、それぞれ独立してハイドライド、ハロゲン、10個までの炭素を有する、ある基、アリール、アリールオキシ又はアルコキシであり；

mは、1又は2であり；そして

nは、1又は2である。

上記の非常に好ましい金属配位化合物の例として、アミド基のR'がメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル

19. a) が下記式、



式中、

Mは、 $\eta^5$ -シクロペンタジエニル基に結合するチタン、ジルコニウム又はハフニウムであり、

R' はそれぞれ互いに独立して、水素、又は10個までの炭素原子又はケイ素原子を有するシリル基、アルキル基、アリール基及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、

Eはケイ素又は炭素であり、

Xはそれぞれ互いに独立して、ハイドライド、又は20個までの炭素原子を有するアルキル、又はアリールであり、そしてmは1または2である、

で定義されるアミドシラン化合物またはアミドアルカンジイル化合物である請求の範囲範囲第14項記載の方法。

20. b) が

A) メチルアルミノキサンまたは

B) トリス(ペンタフルオロフェニル) ボラン

である請求の範囲範囲第14項記載の方法。

21. 請求の範囲範囲第14項記載の方法で得られる生成物。

補正書の写し(翻訳文)提出書(特許法第184条の8)

平成6年4月15日

特許庁長官 麻 生 渡 殿

1. 特許出願の表示

PCT/US92/08812

2. 発 明 の 名 称

弾性で実質的に線状であるオレフィンポリマー

3. 特 許 出 願 人

住 所 アメリカ合衆国ミシガン州48640ミッドランド・アポットロード・ダウセンター2030

名 称 ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー

4. 代 理 人 〒107

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

日本自転車会館

氏 名 (6078)弁理士 小田島平吉

電 話 3585-2256 (ほか3名)

5. 補正書の提出年月日

1993年12月8日

6. 添付書類の目録

(1) 補正書の写し(翻訳文)

1通



表 9

特性	実施例20	比較例21
落粘A (g)	472	454
破壊 (g)	235	275
透明度 (%)	71	68
曇り	3.1	6.4
20° 光沢	114	81
粘着 (g)	148	134

ブレンフィルム加工の間、同一のスクリー速度(25rpm)及び同一の温度分布において、比較例21では約58アンペアの動力消費量で押出機の背圧が約3500psiでありそして実施例20では約48アンペアの動力消費量で、背圧が2550psiであることが注目される。かくして実施例20の新規なポリマーは、従来の不均一なチーグラ重合ポリマーよりも改善された加工性を有することが示される。同一のスクリー速度において、押出量もまた、実施例20が比較例21よりも多い。かくして実施例20は比較例21よりもより高いポンプ効率を有する(すなわち、スクリー1回転あたりより多くのポリマーが押し出される)。

図5が示すように、本発明のポリマーのヒートシール特性は、改善されている。これは、ほぼ同じメルトインデックス及び密度を有する従来の不均一なポリマーと比較して、より低いヒートシール開始温度及びある温度においてより高いヒートシール強度を有することにより明らかで

ある。

請求の範囲

1. 実質的に線状であるオレフィンポリマーであって、

a) メルトフロー比、 $I_2/I_1$ が $\geq 5.63$ であり、

b) 下記式、

$$M_w/M_n \leq (I_2/I_1) - 4.63$$

で定義される分子量分布、 $M_w/M_n$ を有し、かつ、c) グロス・メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断応力が、 $4 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ より大きく、かつ、

d) 示差走査熱量計を使用して決定される単一の融点を有する

ことを特徴とするオレフィンポリマー。

2. 実質的に線状であるオレフィンポリマーであって、

a) メルトフロー比、 $I_2/I_1$ が $\geq 5.63$ であり、

b) 下記式、

$$M_w/M_n \leq (I_2/I_1) - 4.63$$

で定義される分子量分布、 $M_w/M_n$ を有し、かつ、c) 表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じ $I_2$ と $M_w/M_n$ を有する線状オレフィンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きく、かつ、

d) 示差走査熱量計を使用して決定される単一の融点を有する

ことを特徴とするオレフィンポリマー。

3. 実質的に線状であるオレフィンポリマーであって、

a) メルトフロー比、 $I_2/I_1$ が $\geq 5.63$ であり、かつ、b) 1.5~2.5の分子量分布、 $M_w/M_n$ を有し、かつ、

c) 示差走査熱量計を使用して決定される単一の融点を有することを特徴とするオレフィンポリマー。

4. 実質的に線状であるオレフィンポリマーであって、

a) メルトフロー比、 $I_2/I_1$ が $\geq 5.63$ であり、b) 1.5~2.5の分子量分布、 $M_w/M_n$ を有し、かつ、c) 表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じ $I_2$ と $M_w/M_n$ の線状オレフィンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きく、かつ、

d) 示差走査熱量計を使用して決定される単一の融点を有することを特徴とするオレフィンポリマー。

5. 実質的に線状であるオレフィンポリマーであって、表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じ $I_2$ と $M_w/M_n$ の線状オレフィンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きく、そして示差走査熱量計を使用して決定される単一の融点を有することを特徴とするオレフィンポリマー。

6. 実質的に線状であるオレフィンポリマーであって、

a) ポリマーのバックボーンに沿った炭素1000個当たり、0.01~3個の長鎖の分枝を有し、かつ、

b) グロス・メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断応力が、 $4 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ より大きく、かつ、

c) 示差走査熱量計を使用して決定される単一の融点を有する

ことを特徴とするオレフィンポリマー。

7. 実質的に線状であるオレフィンポリマーであって、

a) ポリマーのバックボーンに沿った炭素1000個当たり、0.01~3個の長鎖の分枝を有し、かつ、

b) 表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じ $I_2$ と $M_w/M_n$ の線状オレフィンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きく、かつ、

c) 示差走査熱量計を使用して決定される単一の融点を有することを特徴とするオレフィンポリマー。

8. 実質的に線状であるオレフィンポリマーであって、

a) ポリマーのバックボーンに沿った炭素1000個当たり、0.01~3個の長鎖の分枝を有し、

b) メルト・フロー比、 $I_2/I_1$ が $\geq 5.63$ であり、かつ、c) 1.5~2.5の分子量分布、 $M_w/M_n$ を有し、かつ、

d) 示差走査熱量計を使用して決定される単一の融点を有することを特徴とするオレフィンポリマー。

9. 実質的に線状であるオレフィンポリマーが

A)  $C_2 \sim C_{10}$ のオレフィンのホモポリマー、又はB) エチレンと少なくとも1つの $C_3 \sim C_8$ のアセチレン性不飽和モノマーとのインターポリマー、又はC) エチレンと少なくとも1つの $C_4 \sim C_8$ のジオレフィンとのインターポリマー

である請求の範囲第1ないし8項のいずれかに記載の実質的に線状であ

るオレフィンポリマー。

10. 実質的に線状であるオレフィンポリマーが、

- A) エチレンのホモポリマー、又は  
B) エチレンと少なくとも1つのC<sub>3</sub>〜C<sub>8</sub>のα-オレフィンとのインターポリマー

である請求の範囲第1ないし8項のいずれかに記載の実質的に線状であるオレフィンポリマー。

11. 実質的に線状であるオレフィンポリマーが、3.5未満のM<sub>n</sub>/M<sub>w</sub>を有する請求の範囲第1ないし7項のいずれかに記載の実質的に線状であるオレフィンポリマー。

12. 実質的に線状であるオレフィンポリマーが、1.5から2.5のM<sub>n</sub>/M<sub>w</sub>を有する請求の範囲第1ないし7項のいずれかに記載の実質的に線状であるオレフィンポリマー。

13. 実質的に線状であるオレフィンポリマーが、ポリマーのバックボーンに沿った炭素1000個当たり、0.01〜3個の長鎖の分岐を有する請求の範囲第1ないし5項のいずれかに記載の実質的に線状であるオレフィンポリマー。

14. 下記の触媒組成物すなわち、

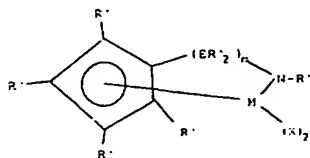
- a) 元素の周期律表の3〜10族又はランタニド系列の金属原子と、拘束を誘起する原子団で置換された、非局在化されたπ結合を有する原子団（置換基）とを含む金属配位錯体であって、その金属配位錯体は、該金属原子の周りに拘束された幾何形状をもっていて、この金属原子の周りの拘束された幾何形状は、該非局在化された置換されたπ結合を有する原子団の中心（center）

16. 重合条件が、実質的に線状であるオレフィンポリマーを生成するのに十分な反応温度及びオレフィン濃度からなる請求の範囲第15項記載の溶液法。

17. 重合条件が、少なくとも8のI<sub>1</sub>/I<sub>2</sub>を有する実質的に線状であるオレフィンポリマーを生成するのに十分な反応温度及びオレフィン濃度からなる請求の範囲第16項記載の方法。

18. 重合条件が、少なくとも9のI<sub>1</sub>/I<sub>2</sub>を有する実質的に線状であるオレフィンポリマーを生成するのに十分な反応温度及びオレフィン濃度からなる請求の範囲第16項記載の方法。

19. a) が下記式、



式中、

Mは、η<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル基に結合するチタン、ジルコニウム又はハフニウムであり、

R' はそれぞれ互いに独立して、水素、又は10個までの炭素原子又はケイ素原子を有するシリル基、アルキル基、アリール基及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、

Eはケイ素又は炭素であり、

Xはそれぞれ互いに独立して、ハイドライド、又は20個ま

troid)と少なくとも1つの残存置換基の中心との間の金属原子における角度が、かかる拘束を誘起する置換基を持たない同様のπ結合を有する原子団を含有する同様の錯体におけるこのような角度より小さいものであり、

但し、非局在化された置換されたπ結合を有する原子団を1つより多く含むような錯体については、かかる錯体の各金属原子当たり該原子団の1つのみが環状の非局在化された置換されたπ結合を有する原子団である、

及び

b) 活性化共触媒、

を含有する触媒組成物と、重合条件下にC<sub>3</sub>〜C<sub>8</sub>のオレフィンの1種またはそれ以上を連続的に接触させることを特徴とする、

マルチフロー比、I<sub>1</sub>/I<sub>2</sub>が5.63であり、かつ下記式、

$$M_n/M_w \leq (I_1/I_2) - 4.63$$

で定義される分子量分布、M<sub>n</sub>/M<sub>w</sub>を有し、かつ、

示差走査熱量計を使用して決定される単一の融点を有する、

実質的に線状であるエチレンポリマーの製造方法。

15. 該方法が、

- A) 気相法、又は  
B) 懸濁法、又は  
C) 溶液法、又は  
D) スラリー法

である請求の範囲第14項記載の方法。

での炭素原子を有するアルキル基、又はアリール基であり、そして、

mは1または2である、

に相当するアミドシラン化合物またはアミドアルカンジール化合物である請求の範囲第14項記載の方法。

20. b) が

- A) メチルアルミノキサンまたは  
B) トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン

である請求の範囲第14項記載の方法。

21. 請求の範囲第14項記載の方法で得られる生成物。

22. オレフィンポリマーが請求の範囲第1項ないし8項のいずれかの実質的に線状であるオレフィンポリマーであることを特徴とする、オレフィンポリマーと少なくとも1つの別の天然または合成ポリマーとを含んでなる組成物。

23. オレフィンポリマーが、

- A) エチレン/α-オレフィンの実質的に線状であるオレフィンポリマー、または  
B) 実質的に線状であるエチレンホモポリマー

あることを特徴とするオレフィンポリマーと少なくとも1つの別の天然または合成ポリマーとを含んでなる組成物。

24. 合成ポリマーが、従来のチーグラー重合エチレン/α-オレフィンポリマーである請求の範囲第23項記載の組成物。

25. オレフィンポリマーが請求の範囲第1項ないし8項のいずれかの実質的に線状であるオレフィンポリマーであることを特徴とするオレ

フィンポリマーを含んでなる加工品。

## 26. 加工品が

- A) フィルム、又は
- B) 繊維、又は
- B) シート、又は
- D) 織布、又は
- E) 不織布、又は
- F) 成形物、又は
- G) ワイヤー及びケーブル・コーティング

である請求の範囲第25項記載の加工品。

## 27. フィルムが、ブ라운フィルムである請求の範囲第25項記載の加工品。

28. 実質的に線状であるオレフィンポリマーが、 $0.9\text{ g/cm}^3$  ないし  $0.92\text{ g/cm}^3$  の密度を有するエチレンと $\alpha$ -オレフィンとのコポリマーである請求の範囲第27項記載のブ라운フィルム。

29. エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体が、1.5ないし2.5の分子量分布、 $M_w/M_n$ を有する請求の範囲第28項記載のブ라운フィルム。

30. 実質的に線状であるエチレンポリマーと不均一チーグラ重合ポリマーが、ほぼ同一のメルトインデックス及びほぼ同一の密度を有している場合であって、同一のヒートシール温度において、不均一チーグラ重合ポリマーから製造されたフィルムと同等かそれよりも強いヒートシール強度を有する請求の範囲第29項記載のブ라운フィルム。

## 31. 実質的に線状であるエチレンポリマーであって、

- a) メルトフロー比、 $I_2/I_1$ が $\geq 5.63$ であり、
- b) 1.5~2.5の分子量分布、 $M_w/M_n$ を有し、
- c) 表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じ $I_2$ と $M_w/M_n$ の線状エチレンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きく、さらに、該エチレンポリマーが、エチレンホモポリマー、エチレン/ $C_3 \sim C_8$ の $\alpha$ -オレフィンのコポリマー又はエチレンと少なくとも1つの $C_3 \sim C_8$ の $\alpha$ -オレフィンとのインターポリマーであり、かつ
- d) 示差走査熱量計を使用して決定される単一の融点を有することを特徴とするエチレンポリマー。

35. 実質的に線状であるエチレンポリマーであって、表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じ $I_2$ と $M_w/M_n$ の線状エチレンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きく、そして示差走査熱量計を使用して決定される単一の融点を有することを特徴とするエチレンポリマー。

## 36. 実質的に線状であるエチレンポリマーであって、

- a) ポリマーのバックボーンに沿った炭素1000個当たり、0.01~3個の長鎖の分岐を有し、
- b) グロス・メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断応力が、 $4 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ より大きく、かつ
- c) 示差走査熱量計を使用して決定される単一の融点を有する

- a) メルトフロー比、 $I_2/I_1$ が $\geq 5.63$ であり、
- b) 下記式、

$$M_w/M_n \leq (I_2/I_1) - 4.63$$

で定義される分子量分布、 $M_w/M_n$ を有し、かつ、

- c) グロス・メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断応力が、 $4 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ より大きく、かつ、
- d) 示差走査熱量計を使用して決定される単一の融点を有する

ことを特徴とするエチレンポリマー。

## 32. 実質的に線状であるエチレンポリマーであって、

- a) メルトフロー比、 $I_2/I_1$ が $\geq 5.63$ であり、
- b) 下記式、

$$M_w/M_n \leq (I_2/I_1) - 4.63$$

で定義される分子量分布、 $M_w/M_n$ を有し、かつ、

- c) 表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じ $I_2$ と $M_w/M_n$ を有する線状エチレンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きく、かつ、
- d) 示差走査熱量計を使用して決定される単一の融点を有する

ことを特徴とするエチレンポリマー。

## 33. 実質的に線状であるエチレンポリマーであって、

- a) メルトフロー比、 $I_2/I_1$ が $\geq 5.63$ であり、
- b) 1.5~2.5の分子量分布、 $M_w/M_n$ を有し、
- c) 示差走査熱量計を使用して決定される単一の融点を有する

ことを特徴とするエチレンポリマー。

ことを特徴とするエチレンポリマー。

## 37. 実質的に線状であるエチレンポリマーであって、

- a) ポリマーのバックボーンに沿った炭素1000個当たり、0.01~3個の長鎖の分岐を有し、
- b) 表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度が、ほぼ同じ $I_2$ と $M_w/M_n$ の線状オレフィンポリマーの表面メルトフラクチャーが起こり始める時の臨界せん断速度より、少なくとも50%大きく、かつ、
- c) 示差走査熱量計を使用して決定される単一の融点を有する

ことを特徴とするエチレンポリマー。

## 38. 実質的に線状であるエチレンポリマーであって、

- a) ポリマーのバックボーンに沿った炭素1000個当たり、0.01~3個の長鎖の分岐を有し、
- b) メルトフロー比、 $I_2/I_1$ が $\geq 5.63$ であり、かつ
- c) 1.5~2.5の分子量分布、 $M_w/M_n$ を有し、かつ、
- d) 示差走査熱量計を使用して決定される単一の融点を有する

ことを特徴とするエチレンポリマー。

39. 実質的に線状であるエチレンポリマーが、3.5未満の $M_w/M_n$ を有する請求の範囲第31ないし37項のいずれかに記載の実質的に線状であるエチレンポリマー。

40. 実質的に線状であるエチレンポリマーが、1.5から2.5の $M_w/M_n$ を有する請求の範囲第31ないし37項のいずれかに記載の実質的に線状であるエチレンポリマー。

41. 実質的に線状であるエチレンポリマーが、ポリマーのバックボーン

ンに付った炭素1000個当り、0.01~1個の長鎖の分岐を有する請求の範囲第3ないし35項のいずれかに記載の実質的に線状であるエチレンポリマー。

42. A) 下記の触媒組成物、すなわち、

a) 元素の周期律表の3~10族又はランタニド系列の金属原子と、拘束を誘起する原子団で置換された、非局在化された $\pi$ 結合を有する原子団(置換基)とを含む金属配位錯体であって、

その金属配位錯体は、該金属原子の周りに拘束された幾何形状をもっていて、この金属原子の周りの拘束された幾何形状は、該非局在化された置換された $\pi$ 結合を有する原子団の中心(centeroid)と少なくとも1つの残存置換基の中心との間の金属原子における角度が、かかる拘束を誘起する置換基を持たない同様の $\pi$ 結合を有する原子団を含む同様の錯体におけるこのような角度より小さいものであり、

但し、非局在化された置換された $\pi$ 結合を有する原子団を1つより多く含むそのような錯体については、かかる錯体の各金属原子当り該原子団の1つのみが環状の非局在化された置換された $\pi$ 結合を有する原子団である、

及び

b) 活性化触媒、

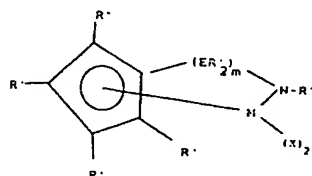
を含有する触媒組成物と、重合条件下にエチレン、又はエチレンと少なくとも1種の $C_3 \sim C_8$ の $\alpha$ -オレフィンを組み合わせ、接触させ、

B) 該エチレンポリマーを回収する

エチレンポリマーの製造方法であって、

エチレンポリマーを生成するために、エチレン濃度が反応器内容物に対して6%より大きくないことを特徴とする請求の範囲第44項記載の方法。

47. a) が下記式、



式中、

Mは、 $\eta^5$ -シクロペンタジエニル基に結合するチタン、ジルコニウム又はハフニウムであり、

R' はそれぞれ互いに独立して、水素、又は10個までの炭素原子又はケイ素原子を有するシリル基、アルキル基、アリール基及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、

Eはケイ素又は炭素であり、

Xはそれぞれ互いに独立して、ハイドライド、又は20個までの炭素原子を有するアルキル基、又はアリール基であり、そして、

mは1または2である、

に相当するアミドシラン化合物またはアミドアルカンジール化合物である請求の範囲第42項記載の方法。

48. b) が

該方法が選抜法であることを特徴とし、かつ、

該エチレンポリマーが、

マルチフロー比、 $I_1 : I_2$  が $\geq 5.63$ であり、

下記式、

$$M_w / M_n \leq (I_1 : I_2) - 4.63$$

で定義される分子量分布、 $M_w / M_n$ 、を有し、かつ、

示差走査熱量計を使用して決定される単一の融点を有する、

実質的に線状であるエチレンポリマーであることを特徴とするエチレンポリマーの製造方法。

43. 該方法が、

A) 気相法、又は

B) 懸濁法、又は

C) 溶液法、又は

D) スラリー法

である請求の範囲第14項記載の方法。

44. 重合温度が20℃ないし250℃であり、エチレン濃度が反応器内容物に対して6.7ないし12.5重量%であり、実質的に線状であるエチレンポリマーの濃度が反応器内容物に対して5%未満である、溶液重合方法であることを特徴とする請求の範囲第43項記載の方法。

45. さらに少なくとも8の $I_1 : I_2$ を有する実質的に線状であるエチレンポリマーを生成するために、エチレン濃度が反応器内容物に対して8%より大きくないことを特徴とする請求の範囲第44項記載の方法。

46. さらに少なくとも9の $I_1 : I_2$ を有する実質的に線状である

A) メチルアルミノキサンまたは

B) トリス(ベンクフルオロフェニル)ボラン

である請求の範囲第42項記載の方法。

49. 請求の範囲第42項記載の方法で得られる生成物。

50. エチレンポリマーが請求の範囲第31項ないし第38項のいずれかの実質的に線状であるエチレンポリマーであることを特徴とする、エチレンポリマーと少なくとも1つの別の天然または合成ポリマーとを含んでなる組成物。

51. 合成ポリマーが、従来のチーグラー重合エチレン/ $\alpha$ -オレフィンポリマーである請求の範囲第50項記載の組成物。

52. エチレンポリマーが請求の範囲第31項ないし第38項のいずれかの実質的に線状であるエチレンポリマーであることを特徴とするオレフィンポリマーを含んでなる加工品。

53. 加工品が

A) フィルム、又は

B) 繊維、又は

B) シート、又は

D) 織布、又は

E) 不織布、又は

F) 成形物、又は

G) ファイバー及びケーブル・コーティング

である請求の範囲第52項記載の加工品。

54. フィルムが、ブ라운フィルムである請求の範囲第53項記載の加工品。

55. 実質的に線状であるエチレンポリマーが、 $0.9 \text{ g/cm}^3$  ないし  $0.92 \text{ g/cm}^3$  の密度を有するエチレン/ $\alpha$ -オレフィンコポリマーである請求の範囲第54項記載のブラウンフィルム。
56. エチレン/ $\alpha$ -オレフィンコポリマーが、1.5ないし2.5の分子量分布、 $M_w/M_n$ を有する請求の範囲第55項記載のブラウンフィルム。
57. 実質的に線状であるエチレンポリマーと不均一チーグラール重合ポリマーが、ほぼ同一のメルトインデックス及びほぼ同一の密度を有している場合であって、同一のヒートシール温度において不均一チーグラール重合ポリマーから製造されたフィルムと同等かそれよりも強いヒートシール強度を有する請求の範囲第56項記載のブラウンフィルム。
58. さらに実質的に線状であるエチレンポリマーが、エチレンホモポリマー、エチレンと $C_3 \sim C_{10}$ の $\alpha$ -オレフィンとのコポリマー又はエチレンと少なくとも1つの $C_3 \sim C_{10}$ の $\alpha$ -オレフィンとのインターポリマーであることを特徴とする請求の範囲第31ないし38項のいずれかに記載の実質的に線状であるエチレンポリマー。
59. 実質的に線状であるエチレンポリマーが、エチレンホモポリマーであることを特徴とする請求の範囲第31ないし38項のいずれかに記載の実質的に線状であるエチレンポリマー。
60. 実質的に線状であるエチレンポリマーが、エチレンと少なくとも1つの $C_3 \sim C_{10}$ の $\alpha$ -オレフィンとのインターポリマーであることを特徴とする請求の範囲第31ないし38項のいずれかに記載の実質的に線状であるエチレンポリマー。
61. 実質的に線状であるエチレンポリマーが、エチレンと $C_3 \sim C_{10}$

- の $\alpha$ -オレフィンとのコポリマーであることを特徴とする請求の範囲第31ないし38項のいずれかに記載の実質的に線状であるエチレンポリマー。
62. 実質的に線状であるエチレンポリマーが、エチレンと1-オクテンとのコポリマーであることをさらに特徴とする請求の範囲第31ないし38項のいずれかに記載の実質的に線状であるエチレンポリマー。
63. エチレンを1-プロペン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン又は1-オクテンと接触させることを特徴とする請求の範囲第42項記載の方法。
64. エチレンを1-プロペン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン又は1-オクテンと接触させることを特徴とする請求の範囲第44項記載の溶合法。
65. エチレンを1-オクテンと接触させることを特徴とする請求の範囲第64項記載の溶合法。
66. 気相法であることをさらに特徴とする請求の範囲第42項記載の方法。
67. エチレンを1-プロペン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン又は1-オクテンと接触させることを特徴とする請求の範囲第66項記載の気相法。
68. エチレンポリマーがエチレンと1,5-ヘキサジエンとのコポリマーでないことを条件とする請求の範囲第31ないし38項のいずれかに記載の実質的に線状であるポリマー。
69. エチレンポリマーがエチレンと1,5-ヘキサジエンとのコポリマーでないことを条件とする請求の範囲第42ないし48項のいずれか

で定義されるエチレンポリマーの製造方法。

## 国際調査報告

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classifications apply, indicate all)		International Application No. PCT/US 92/08812
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. 5	C 08 F 10/00	C 08 F 4/602 C 08 L 23/16
C 08 L 23/04		
2. FIELD OF SEARCH		
Minimum Documentation Standard		
Classification System	Classification System	
Int. Cl. 5	C 08 F	C 08 L
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Relevance of Document ** with abstracts, report abstracts, of the relevant documents **	Relevance to Claims No. 13
I	WO, A, 9007526 (NITSUI) 12 July 1990, see claim 1; examples 2, 3 & EP, A, 495099	1-8, 3, 22-25
I	EP, A, 0416815 (THE DOW CHEM. CO.) 13 March 1991, see claims 1, 27-36; examples (cited in the application)	1, 14-21
I	EP, A, 0420436 (EXXON) 3 April 1991, see claim 1; examples (cited in the application)	1, 14-21
I	EP, A, 0418044 (THE DOW CHEM. CO.) 20 March 1991, see claims; example 3 (cited in the application)	1, 14-21
	---	---
	---	---
* Special categories of documents: **		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
"B" document published prior to the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"C" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"D" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"E" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"F" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"G" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"H" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"I" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"J" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"K" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"L" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"M" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"N" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"O" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"P" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"Q" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"R" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"S" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"T" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"U" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"V" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"W" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"X" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"Y" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
"Z" document published after the international filing date of the invention and not in machine-readable form		
IV. CERTIFICATION		
Date of the latest completion of the international search	Date of filing of the international search report	
04-02-1993	03.07.93	
International Searching Authority	Examiner of International Office	
EUROPEAN PATENT OFFICE	R. DE REEDX	

International Application No. PCT/US 92/08812

II. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET)

Category	Character of Document, with indication, where appropriate, of relevant passages	Reference to Class No.
X	EP-A, 0100843 (PHILLIPS PETROLEUM) 22 February 1984, see claims 1-8	23-30
X	EP-A, 0273655 (EXXON) 6 July 1988, see claims 1-9; examples	23-30
A	EP-A, 0129313 (EXXON) 27 December 1984, see claim 10	
A	FR-A, 2125972 (SHAM PROGETTI) 29 September 1972, see whole document	
A	WO-A, 9003414 (EXXON) 5 April 1990, see claims (cited in the application)	

From PCT/US 92/08812, second sheet, category X.

International Application No. PCT/US 92/08812

III. OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSATISFACTORY (Continuation of Item I of first sheet)

The international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- ☐ Claims 1-2:  
Because they relate to subject matter not requested to be searched by the Applicant, namely:
- ☐ Claims 1-2:  
Because they relate to parts of the international application that do not comply with the procedural requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
- ☐ Claims 1-2:  
Because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 4(4).

Item II: Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item I of first sheet)

The International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-13 and 21  
Claims 14-20  
Claims 22-30

- ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, the international search report covers all inventions claimed.
- ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the Authority did not assess payment of any additional fee.
- ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, the international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims 1-13 and 21.
- ☐ As required additional search fees were timely paid by the applicant, consequently, the international search report is not limited to the inventions for which fees were paid, it is limited by claims 1-13 and 21.

Remark on Prior Art: ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

From PCT/US 92/08812, third sheet (July 1992)

## 國際調查報告

US 9208812  
SA 66016

This sheet lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office (EPO) file on 18/06/93. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
WO-A- 9007526	12-07-90	JP-A- 2173014 JP-A- 2173016 JP-A- 2173015 EP-A- 0495099 JP-A- 2276807	04-07-90 04-07-90 04-07-90 22-07-92 13-11-90
EP-A- 0416815	13-03-91	AU-A- 6203990 CA-A- 2024333 JP-A- 3163088 CN-A- 1049849	07-03-91 01-03-91 15-07-91 13-03-91
EP-A- 0420436	03-04-91	US-A- 5055438 AU-A- 6248390 AU-A- 6443990 CA-A- 2024899 CA-A- 2065745 EP-A- 0491842 JP-A- 3188092 WO-A- 9104257 US-A- 5026798 US-A- 5057475 US-A- 5168111 US-A- 5096867	08-10-91 21-03-91 18-04-91 14-03-91 14-03-91 01-07-92 16-08-91 04-04-91 25-08-91 15-10-91 01-12-92 17-03-92
EP-A- 0418044	20-03-91	US-A- 5064802 AU-B- 632620 AU-A- 6247390 CA-A- 2025332 CN-A- 1050194 JP-A- 3139504 US-A- 5132380	12-11-91 07-01-93 21-03-91 15-03-91 27-03-91 13-06-91 21-07-92
EP-A- 0100843	22-02-84	US-A- 4461873 CA-A- 1216392 JP-B- 4029695 JP-A- 59047242 US-A- 4547551	24-07-84 06-01-87 19-05-92 16-03-84 15-10-85
EP-A- 0273655	06-07-88	AU-B- 612615	18-07-91

For more details about this sheet, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/93.

## 國際調查報告

US 9208812  
SA 66016

This sheet lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office (EPO) file on 18/06/93. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
EP-A- 0273655		AU-A- 1085288 DE-A- 3779892 WO-A- 8804673	15-07-88 23-07-92 30-06-88
EP-A- 0129313	27-12-84	US-A- 4500648 AU-A- 2720184 CA-A- 1225096 JP-A- 60090203 US-A- 4581467 US-A- 4851489	19-02-85 01-11-84 04-08-87 21-05-85 08-04-86 25-07-89
FR-A- 2125972	29-09-72	BE-A- 779419 DE-A- 2207522 GB-A- 1379853 LU-A- 64796 NL-A- 7202002	16-06-72 07-09-72 06-01-75 04-07-72 21-08-72
WO-A- 9003414	05-04-90	AU-B- 615804 AU-A- 4338089 EP-A- 0389611 JP-T- 3502710	10-10-91 18-04-90 03-10-90 20-06-91

For more details about this sheet, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/93.

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
D 0 1 F 6/04		Z 7199-3B	
8/06		7199-3B	
D 0 4 H 1/42		K 7199-3B	
D 2 1 H 19/20			

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, SE), CA, FI, JP, KR, US

(72) 発明者 スチーブンス, ジェイムズ・シー  
アメリカ合衆国ミシガン州48642ミドランド・ジョージタウンドライブ2704